1973 г. Январь *Том 109, вып. 1*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539.194

ВРАЩАТЕЛЬНОЕ БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

К. А. Валиев, Е. Н. Иванов

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 31
1. Вращательная диффузия 32
а) Уравнение диффузии (32). б) Функция Грина уравнения вращательной диффузии (35). в) Тензор вращательной диффузии (36). г) Коэффициент трения и межмолекулярное взаимодействие (37).
2. Проблема случайных вращательных блужданий 38
а) Постановка задачи и ее решение (38). б) Проблема случайных вращательных блужданий и вращательная диффузия. Распределение $P(g, t)$ (41). в) Определение характера вращательного броуновского движения методом сравнительного изучения ЯМР и диэлектрической релаксации (43). г) Определение характера вращательного броуновского движения методом сравнительного изучения рэлеевского рассеяния света и диэлектрической релаксации (45). д) Кооперативные эффекты в броуновском движении (49).
3. Инерционные эффекты в броуновском вращении 51
а) Обобщенное уравнение вращательной диффузии (51). б) Инерционные эффекты в ЯМР, диэлектрической релаксации и в молекулярном рассеянии света (53). в) Релаксация момента импульса. Эффекты свободной прецессии (59).
4. Заключение 61
Приложение. Представления группы вращений 61
Цитированная литература 62

ВВЕДЕНИЕ

Наука о броуновском движении, начиная с работ Эйнштейна и Смолуховского [1], представляет один из важных разделов современной физики. В последнее время интенсивно изучается вращательное броуновское движение, что объясняется той исключительной ролью, которую оно играет в интерпретации таких явлений, как ядерный магнитный и электронный парамагнитный резонансы (ЯМР и ЭПР), рэлеевское и комбинационное рассеяние, инфракрасное поглощение света, диэлектрическая релаксация и др.

Цель данного обзора — подвести итог теоретическим исследованиям по вращательному броуновскому движению и дать общее представление о наиболее перспективных направлениях в этой области. В отечественной литературе со времени классической работы Френкеля [2] попытки такого обобщения не предпринимались, а существующие обзоры за рубежом далеко не полны.

Настоящий обзор состоит из четырех глав. Первая глава посвящена теории вращательной диффузии — исторически первой теории вращательного броуновского движения, истоки которой восходят к работам Дебая [3] и Перрена [4]. Следуя Фавро [5], производится вывод уравнения вращательной диффузии. Решение последнего дается согласно работам [6-8]

в общепринятой теперь форме — в виде ряда по обобщенным сферическим функциям. Связь тензора вращательной диффузии с тензором трения устанавливается методом Эйнштейна (см. [5]). Вторая глава содержит решение проблемы случайных вращательных блужданий [9, 10], открывшее новую страницу в изучении броуновского движения. Кроме того, на основе найденного нами критерия (см. [9, 11]) обсуждаются результаты работ [12, 13] по определению характера броуновского вращения молекул. Теория вращательного броуновского движения Стила [14] с учетом инерционных эффектов и ее приложение к ЯМР и диэлектрической релаксации рассмотрены в главе третьей. Здесь же, по работам Мак-Кланга и Д. Кивелсона [15] и Д. Кивелсона, М. Кивелсона и Оппенгейма [16], обсуждаются эффекты прецессии и их роль в ЭПР. Экспериментальные работы, включенные в обзор и непосредственно связанные с основными теоретическими проблемами броуновского вращения, не могут, конечно, претендовать на полноту. Имея в виду основную цель обзора, авторы не стремились дать более глубокое представление об уровне экспериментальных исследований по данному вопросу. Современное состояние этих исследований отражено в превосходных монографиях Абрагама [17], Фабелинского [18], Шахпаронова [19] и в материалах всесоюзных конференций [20-22].

1. ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ДИФФУЗИЯ

а) Уравнение диффузии. Изучение броуновского вращения мы начнем с вывода уравнения вращательной диффузии для частиц (молекул) с тремя вращательными степенями свободы. Для задания ориентации молекулы вводится молекулярная, или подвижная, жестко связанная с молекулой система координат (x, y, z). Ориентация молекулы, характеризуемая поворотом подвижной системы (x, y, z) относительно лабораторной системы (X, Y, Z), может быть задана: 1) эйлеровыми углами φ, θ, ψ, 2) матрицей поворота $g(\varphi, \theta, \psi)$ и 3) вектором поворота $\mathbf{\Omega}$ (модуль его $|\mathbf{\Omega}|$ равен углу поворота, а направление $\mathbf{\Omega}$ совпадает с направлением оси поворота). Наряду с перечисленными существуют, конечно, и другие способы задания ориентаций. Так, Ферри [23] применял для этой цели кватернионы, Фавро [5] — параметры Кэйли — Клейна. Однако первые три способа (в особенности углы Эйлера) в теории броуновского движения оказались наиболее целесообразными [6-8], так как позволили непосредственно использовать развитый аппарат теории представлений группы вращений. Отметим еще, что повороты молекул, осуществляющие переход от одной ориентации к другой, задаются аналогичным образом.

Фундаментальную роль в теории броуновского вращения играет распределение $p(\boldsymbol{\varepsilon}, \Delta t)\, d^3\varepsilon$, определяющее вероятности поворотов с векторами $\boldsymbol{\varepsilon}$ из интервала $(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon} + d\boldsymbol{\varepsilon})$ за время Δt. Броуновское вращение типа свободной вращательной диффузии реализуется при следующих предположениях относительно $p(\boldsymbol{\varepsilon}, \Delta t)$: 1) $p(\boldsymbol{\varepsilon}, \Delta t)$ не зависит от ориентации, которую молекула имела перед началом поворота; 2) $p(\boldsymbol{\varepsilon}, \Delta t) = p(-\boldsymbol{\varepsilon}, \Delta t)$; 3) $\int p(\boldsymbol{\varepsilon}, \Delta t)\, \varepsilon_i \varepsilon_j\, d^3\varepsilon$ пропорционально Δt; 4) существует малый промежуток времени Δt такой, что всеми моментами распределения $p(\boldsymbol{\varepsilon}, \Delta t)$ выше второго можно пренебречь. Первое и второе условия, очевидно, выполняются, если внешние поля отсутствуют и на молекулу действуют только случайные моменты сил, обусловленные взаимодействием с окружающими молекулами однородной среды.

При данных предположениях относительно $p(\boldsymbol{\varepsilon}, \Delta t)$ мы произведем вывод уравнения вращательной диффузии, следуя Фавро [5]. Пусть

$P(\mathbf{\Omega}, t)$ — искомая вероятность того, что ориентация молекулы в момент времени t принадлежит инвариантному элементу объема $dv = \Gamma^{-1} d^3\Omega$, где $\Gamma^{-1} = 4 \sin^2 (\Omega/2)/\Omega^2$ [24]. Естественнее, однако, рассмотреть сначала распределение $W(\mathbf{\Omega}, t)\, d^3\Omega$, которое определяет вероятность того, что ориентация молекулы в момент t принадлежит элементу объема $d^3\Omega$ ($d^3\Omega$ не инвариантен при вращениях). Связь между $P(\mathbf{\Omega}, t)$ и $W(\mathbf{\Omega}, t)$ очевидна:

$$P(\mathbf{\Omega}, t) = \Gamma W(\mathbf{\Omega}, t). \tag{1.1}$$

Исходя из закона перемножения вероятностей независимых событий, находим

$$W(\mathbf{\Omega}, t + \Delta t)\, d^3\Omega = \int d^3\varepsilon\, p(\boldsymbol{\varepsilon}, \Delta t)\, W(\mathbf{\Omega}_0, t)\, d^3\Omega_0, \tag{1.2}$$

где под $\mathbf{\Omega}_0$ следует понимать только те ориентации, которые после поворота $\boldsymbol{\varepsilon}$ дают ориентацию $\mathbf{\Omega}$. Уравнение (1.2) мы будем относить к молекулярной (т. е. к подвижной) системе координат (x, y, z). Перейдя в (1.2) от $W(\mathbf{\Omega}, t)$ к $P(\mathbf{\Omega}, t)$, получаем

$$P(\mathbf{\Omega}, t + \Delta t)\, d^3\Omega_0 = \int d^3\varepsilon\, p(\boldsymbol{\varepsilon}, \Delta t)\, P(\mathbf{\Omega}_0, t)\, d^3\Omega_0. \tag{1.3}$$

Распределение ориентаций в момент t как функция на группе преобразуется при переходе от $\mathbf{\Omega}$ к $\mathbf{\Omega}_0$ согласно соотношению [25]

$$P(\mathbf{\Omega}_0, t)\, d^3\Omega = \exp(i\boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{M})\, P(\mathbf{\Omega}, t)\, d^3\Omega, \tag{1.4}$$

где M_i $(i = x, y, z)$ — инфинитезимальные операторы, совпадающие с квантовомеханическими операторами момента импульса. Таким образом, из (1.3) следует

$$P(\mathbf{\Omega}, t + \Delta t) = \int d^3\varepsilon\, p(\boldsymbol{\varepsilon}, \Delta t) \exp(i\boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{M})\, P(\mathbf{\Omega}, t). \tag{1.5}$$

Разлагая $\exp(i\boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{M})$ по степеням ε_j и удерживая члены ряда до вторых степеней включительно, а также разлагая $P(\mathbf{\Omega}, t + \Delta t)$ в левой части равенства в ряд по степеням Δt и ограничиваясь при этом выражением, линейным по Δt, получаем

$$\partial P(\mathbf{\Omega}, t)/\partial t = -M_j D_{jk} M_k P(\mathbf{\Omega}, t), \tag{1.6}$$

где

$$D_{jk} = \int d^3\varepsilon\, \varepsilon_j \varepsilon_k p(\boldsymbol{\varepsilon}, \Delta t)/2\Delta t. \tag{1.7}$$

Уравнение (1.6) — искомое уравнение вращательной диффузии; совокупность величин D_{jk} является, по определению, тензором вращательной диффузии молекулы. Как следует из (1.7), тензор D_{jk} симметричен и, как всякий симметричный тензор второго ранга, может быть приведен к главным осям.

Легко убедиться, что форма уравнения вращательной диффузии для распределения ориентаций P не зависит от способа задания ориентаций молекулы. В частности, если ориентации задаются не векторами $\mathbf{\Omega}$, а углами Эйлера φ, θ, ψ, то уравнение для $P(\varphi, \theta, \psi)$ также имеет вид (1.6). Явные выражения для инфинитезимальных операторов M_i зависят, конечно, от конкретной параметризации ориентаций.

В некоторых практически важных случаях уравнению (1.6) можно придать более простую форму. Так, в случае, когда тензор вращательной

диффузии диагонален ($D_{jk} = D\delta_{jk}$), имеем [6]

$$\partial P/\partial t = D\,\Delta P, \tag{1.8}$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \operatorname{ctg}\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\psi^2} - 2\cos\theta\,\frac{\partial^2}{\partial\psi\,\partial\varphi} + \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right). \tag{1.9}$$

При соответствующем видоизменении оператора Δ уравнение (1.8) будет также справедливым для частиц с двумя вращательными степенями свободы, примером которых являются двухатомные молекулы. Запишем необходимое выражение для Δ, выбрав в качестве параметров, задающих ориентацию таких частиц, сферические координаты Θ и Φ [26]:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial\Theta^2} + \operatorname{ctg}\Theta\,\frac{\partial}{\partial\Theta} + \frac{1}{\sin^2\Theta}\,\frac{\partial^2}{\partial\Phi^2}. \tag{1.10}$$

По аналогии с трансляционной диффузией можно ввести плотность тока вероятностей для вращательной диффузии в пространстве ориентаций $\mathbf{\Omega}$. Для этого рассмотрим малую площадку dA, перпендикулярную направлению оси Ω_l и имеющую координаты (Ω_1, Ω_2, Ω_3). Подсчитаем, сколько молекул пройдет в пространстве ориентаций через dA за время Δt в положительном направлении Ω_l. Зафиксируем некоторый поворот $\boldsymbol{\varepsilon}$. Молекулы, прошедшие через dA и совершившие поворот $\boldsymbol{\varepsilon}$, отличаются друг от друга величиной «пути» $\alpha\boldsymbol{\varepsilon}$ ($0 < \alpha < 1$), пройденного от начала поворота до площадки dA. Отберем молекулы с величиной α из интервала (α, $\alpha + d\alpha$). Эта часть молекул, пройдя через dA, заполнит параллелепипед с основанием dA и боковым вектором-ребром, обозначаемым через $\Delta\mathbf{\Omega}$. Для проекции $\Delta\mathbf{\Omega}$ на ось Ω_l (т. е. для высоты параллелепипеда) имеем

$$\Delta\Omega_l = -i d\alpha\,(\boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{M})\,\Omega_l. \tag{1.11}$$

Отсюда находим инвариантный объем параллелепипеда:

$$dv = \Gamma^{-1}\,d^3\Omega = \Gamma^{-1}\,dA\,d\alpha\,(-i\boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{M})\,\Omega_l. \tag{1.12}$$

Пусть объему dv до поворота $\boldsymbol{\varepsilon}$ соответствовал объем dv' в точке $\mathbf{\Omega}'$. Очевидно, что в dv находится такое количество молекул, которое было в объеме dv', а именно:

$$P\,(\mathbf{\Omega}',\ t)\,dv' = \exp\,(i\alpha\boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{M})\,P\,(\mathbf{\Omega},\ t)\,dv. \tag{1.13}$$

Число всех молекул следует принять, конечно, равным единице. Число молекул, совершивших поворот $\boldsymbol{\varepsilon}$ и прошедших через dA за время Δt, равно

$$p\,(\boldsymbol{\varepsilon},\ \Delta t)\,d^3\boldsymbol{\varepsilon}\int_0^1 d\alpha\Gamma^{-1}\,dA\,(-i\boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{M})\,\Omega_l\exp\,(i\alpha\boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{M})\,P\,(\mathbf{\Omega},\ t). \tag{1.14}$$

Суммарное количество молекул, прошедших за Δt через dA, получается интегрированием по всем $\boldsymbol{\varepsilon}$. Поделив результат интегрирования на $\Delta t\,dA$ и ограничиваясь членами, линейными по Δt, получим искомое выражение для плотности тока вероятности:

$$J_l = \Gamma^{-1}\,(M_j\Omega_l)\,D_{jk}M_k P\,(\mathbf{\Omega},\ t) \equiv \hat{j}_l P\,(\mathbf{\Omega},\ t), \tag{1.15}$$

где

$$\hat{j}_l = \Gamma^{-1}\,(M_j\Omega_l)\,D_{jk}M_k. \tag{1.16}$$

Уравнение диффузии (1.6) можно записать теперь через J_l. Действительно, используя (1.6) и (1.15), находим

$$\partial P/\partial t = -\Gamma\partial_l J_l, \tag{1.17}$$

где $\partial_l J_l$ — дивергенция плотности тока.

б) Функция Грина уравнения вращательной диффузии. Функцию Грина $G(\varphi, \theta, \psi; \varphi_0, \theta_0, \psi_0, t) \equiv G(g, g_0, t)$ уравнения вращательной диффузии (1.6) можно ввести обычным образом [27]. $G(g, g_0, t)\, dg$ представляет вероятность того, что ориентация молекулы в момент времени t будет находиться в элементе $dg = \sin\theta\, d\varphi\, d\theta\, d\psi$ при условии, что в момент $t = 0$ молекула имела ориентацию g_0. Решение $P(g, t)$ уравнения вращательной диффузии (1.6) при заданном начальном распределении ориентаций $P(g_0, 0^+)$ может быть получено из функции Грина следующим образом:

$$P(g, t) = \int P(g_0, 0^+)\, G(g, g_0, t)\, dg_0. \tag{1.18}$$

Функция Грина $G(g, g_0, t)$ была найдена Фавро [5]. В работах [6-8] $G(g, g_0, t)$ получена в терминах обобщенных сферических функций $T^l_{mn}(g)$, являющихся матричными элементами неприводимых представлений группы вращений. Вследствие соотношений ортогональности для $T^l_{mn}(g)$ на группе вращений использование обобщенных сферических функций в практических расчетах имеет большое преимущество. Следуя [6-8], искомую функцию Грина представим в виде разложения по собственным функциям оператора $M_i D_{jk} M_k$, считая при этом, что оси молекулярной системы координат совпадают с главными осями тензора D_{jk}:

$$M_j D_{jk} M_k \Psi_\nu = D_\nu \Psi_\nu, \tag{1.19}$$

$$G(g, g_0, t) = \sum_\nu C_\nu(t)\, \Psi_\nu. \tag{1.20}$$

Подставив (1.20) в (1.6) и пользуясь (1.19), получим

$$\partial C_\nu/\partial t = -C_\nu D_\nu, \qquad C_\nu(t) = N_\nu e^{-D_\nu |t|}. \tag{1.21}$$

Константа N_ν определяется из начального условия:

$$G(g, g_0, 0) = \delta(g - g_0), \quad N_\nu = \Psi^*_\nu(g_0). \tag{1.22}$$

Таким образом,

$$G(g, g_0, t) = \sum_\nu \Psi^*_\nu(g_0)\, \Psi_\nu(g)\, e^{-D_\nu |t|}. \tag{1.23}$$

Нетрудно заметить, что при замене $D_{jk} \to \hbar^2 J^{-1}_{jk}/2$ оператор $M_j D_{jk} M_k$ совпадает с гамильтонианом волчка с тензором инерции J_{jk}. Поэтому Ψ_ν в (1.23) являются ортонормированными волновыми функциями квантовомеханического волчка, а D_ν получаются из собственных значений энергии волчка путем указанной замены. При $D_1 = D_2$, т. е. когда соответствующий квантовомеханический аналог является симметричным волчком, для D_ν и Ψ_ν имеем точное решение [28, 29]

$$D_\nu = D^l_{mn} = D_1 l(l+1) + (D_3 - D_1) n^2, \tag{1.24}$$

$$\Psi_\nu = \Psi^l_{mn} = [(2l+1)/8\pi^2]^{1/2}\, T^l_{mn}(g), \quad -l \leqslant m, n \leqslant l. \tag{1.25}$$

Таким образом,

$$G(g, g_0, t) = \sum_{lmn} [(2l+1)\, 8\pi^2]\, \overline{T}^l_{mn}(g_0)\, T^l_{mn}(g) * \exp(-D^l_{mn} |t|). \tag{1.26}$$

В том случае, когда все три главных значения тензора вращательной диффузии различны, т. е. когда квантовомеханический аналог является асимметричным волчком, методом теории возмущений получаем приближенное решение [28, 29]. В приложениях необходимы выражения для Ψ_ν и D_ν с $l = 2$, $-2 \leqslant m, n \leqslant 2$.

Выпишем их:

$$\left.\begin{aligned}
&D^2_{m-2}=3(D+D_3), && \Psi^2_{m-2}=(5/16\pi^2)^{1/2}(T^2_{m2}-T^2_{m-2}),\\
&D^2_{m-1}=3(D+D_2), && \Psi^2_{m-1}=(5/16\pi^2)^{1/2}(T^2_{m1}-T^2_{m-1}),\\
&D^2_{m0}=3(D+D_1), && \Psi^2_{m0}=(5/16\pi^2)^{1/2}(T^2_{m1}+T^2_{m-1}),\\
&D^2_{m1}=6D+2g_D, && \Psi^2_{m1}=(5/16\pi^2)^{1/2}[(c_+/4g_D)^{1/2}(T^2_{m2}+T^2_{m-2})-\\
& && \qquad -(c_+/2g_D)^{1/2}T^2_{m0}],\\
&D^2_{m2}=6D-2g_D, && \Psi^2_{m2}=(5/16\pi^2)^{1/2}[(c_-/4g_D)^{1/2}(T^2_{m2}+T^2_{m-2})+\\
& && \qquad +(c_-/2g_D)^{1/2}T^2_{m0}].
\end{aligned}\right\} \tag{1.27}$$

Здесь D_1, D_2, D_3 — главные значения тензора D_{jk}; $3D = \sum_j D_{jj}$; g_D — коэффициент анизотропии тензора D_{jk}: $g_D = (D_1^2 + D_2^2 + D_3^2 - D_1D_2 - D_2D_3 - D_1D_3)^{1/2}$; $c_\pm = 2g_D \pm 3(D_3 - D)$. Решения уравнения вращательной диффузии вида (1.18) при произвольных начальных условиях, как правило, не встречаются в практических расчетах. Однако функции Грина имеют фундаментальное значение: с их помощью вычисляются корреляционные функции. Так, если имеется случайная функция времени $F(g(t))$, случайный характер которой определяется случайной зависимостью ориентации молекулы от времени t, то ее корреляционная функция $K(t)$ вычисляется по формуле

$$K(t)=(8\pi^2)^{-1}\int \overline{F}(g_0)\,G(g,\ g_0,\ t)\,dg\,dg_0; \tag{1.28}$$

здесь предполагается, что начальные ориентации g_0 при $t = 0$ равновероятны; черта означает комплексное сопряжение.

в) Тензор вращательной диффузии. Тензор вращательной диффузии, определенный соотношением (1.7), связан с тензорным коэффициентом вязких сил, действующих на вращающуюся молекулу. Эта связь может быть установлена методом Эйнштейна [1] по аналогии с трансляционной диффузией [5].

Пусть на молекулу действует слабый внешний момент сил $\mathbf{N}(\Omega)$, обусловленный потенциалом $\varphi(\Omega)$:

$$\mathbf{N}(\Omega) = i\mathbf{M}\varphi(\Omega). \tag{1.29}$$

Стационарное распределение ориентаций молекулы установится в соответствии с законом Больцмана:

$$P^{(0)}(\Omega) = c\exp(-\varphi/kT). \tag{1.30}$$

Угловая скорость молекулы как функция ориентации молекулы в стационарных условиях $\boldsymbol{\omega}_\infty$ может быть определена из стохастических уравнений движения

$$\mathbf{I}\cdot\dot{\boldsymbol{\omega}} + \boldsymbol{\omega}\times(\mathbf{I}\cdot\boldsymbol{\omega}) = iM\varphi(\Omega) - \boldsymbol{\xi}\cdot\boldsymbol{\omega}, \tag{1.31}$$

где точка означает внутреннее произведение тензора на вектор [30], ξ_{ij} — тензор вязкого трения, I_{ij} — тензор момента инерции. Предполагая, что угловая скорость достаточно мала, мы пренебрегаем вторым членом слева в уравнении (1.31). Также считаем, что φ слабо изменяется при изменении Ω. В этих условиях решение имеет вид

$$\boldsymbol{\omega} = \exp(-\mathbf{I}^{-1}\boldsymbol{\xi}t)\,\boldsymbol{\omega}_0 + i\,[1 - \exp(-\mathbf{I}^{-1}\boldsymbol{\xi}t)]\,\boldsymbol{\xi}^{-1}\mathbf{M}\varphi(\Omega).$$

В пределе больших t ($\mathbf{I}^{-1}\xi t \gg 1$) получаем

$$\omega_\infty = i\xi^{-1}\mathbf{M}\varphi.$$

Для скорости изменения ориентации $\dot{\mathbf{\Omega}}$ находим отсюда

$$\dot{\mathbf{\Omega}} = -i\omega_\infty \mathbf{M}\mathbf{\Omega}.$$

Плотность тока $J_l^{(\varphi)}$, обусловленная наличием потенциала φ, имеет вид

$$J_l^{(\varphi)} = W(\Omega)\dot{\Omega}_l = \Gamma^{-1}P(\Omega)(\xi_{ij}^{-1}M_j\varphi)(M_i\Omega_l).$$

Складывая $J_l^{(\varphi)}$ и диффузионный ток (1.15), получим выражение для полного тока:

$$J_l = \Gamma^{-1}(M_i\Omega_l)(D_{ij}M_jP + P\xi_{ij}^{-1}M_j\varphi).$$

В стационарных условиях, когда P имеет вид (1.30), находим

$$J_l^{(0)} = \Gamma^{-1}(M_i\Omega_l)(D_{ij} - kT\xi_{ij}^{-1})M_jP^{(0)}. \tag{1.32}$$

Так как распределение вероятностей ориентаций не зависит от времени, из (1.17) и (1.32) получаем

$$\partial J_l^{(0)}/\partial l = M_i(D_{ij} - kT\xi_{ij}^{-1})M_jP^{(0)} = 0.$$

Отсюда следует искомое соотношение между D_{ij} и ξ_{ij}:

$$D_{ij} = kT(\xi_{ij}^{-1} + \xi_{ji}^{-1})/2.$$

г) Коэффициент трения и межмолекулярное взаимодействие. Вычисление коэффициента трения ξ_{ij} является весьма сложной и до конца еще не решенной задачей. В теории диэлектрической релаксации Дебая [3, 31, 32] коэффициент трения для сферических молекул вычислялся на основе гидродинамической модели. Это значит, что вращательное движение молекулы уподоблялось вращению макроскопической сферы в непрерывной вязкой среде. При этом коэффициент трения оказывался изотропным и равным

$$\xi = \pi\eta d^3, \tag{1.33}$$

где η — вязкость жидкости, d — диаметр молекулы. Если измерять коэффициент диффузии и, следовательно, коэффициент трения ξ, по формуле (1.33) можно определить радиус молекулы. Найденные таким образом радиусы молекул в большинстве жидкостей оказались гораздо меньше истинных молекулярных радиусов. Совершенно очевидно, что происхождение данного несоответствия нельзя приписать эффекту сольватации.

В ряде работ [33–35] делалась попытка уточнить соотношение (1.33), приняв во внимание форму молекул. В частности, для эллипсоидальных молекул тензор трения ξ_{ij} вычислялся по формулам Эдвардса [36], полученным из рассмотрения вращения макроскопического эллипсоида в непрерывной среде. Однако эти расчеты не привели к сколько-нибудь успешному объяснению расхождения между истинными радиусами молекул и радиусами, найденными по измеренным значениям коэффициента трения.

Стил [14] развил теорию для вычисления коэффициента трения на молекулярно-кинетической основе, ограничиваясь, однако, рассмотрением молекул типа сферического волчка, для которых главные значения

тензора инерции совпадают ($I_1 = I_2 = I_3 = I$). Стохастические уравнения для броуновского вращения таких молекул имеют вид

$$\mathbf{I}\cdot\dot{\boldsymbol{\omega}} + \boldsymbol{\xi}\cdot\boldsymbol{\omega} = N(t), \tag{1.34}$$

где $N(t)$ — быстро флуктуирующая часть момента силы, причем

$$\langle N(t)\rangle = 0, \quad \langle N(t)\,N(t')\rangle = F(N)\,\delta(t-t').$$

Легко показать, исходя из (1.34), что автокорреляционные функции компонент угловой скорости имеют вид

$$\langle \omega_i(t)\,\omega_i(0)\rangle = (kT/I)\exp(-\xi_i t/I). \tag{1.35}$$

Отсюда вытекает соотношение

$$kT/\xi_i = \int_0^\infty \langle \omega_i(0)\,\omega_i(0)\rangle\,dt.$$

Выражая с помощью уравнений Гамильтона компоненты угловой скорости $\omega_i(t)$ через потенциальную энергию V вращающейся молекулы, Стил [14] получает важную формулу для главных значений тензора вязкого трения ξ_i:

$$\xi_i^2 = (2I/\pi)\,\langle \partial^2 V/\partial \xi_i^2\rangle. \tag{1.36}$$

Из (1.36) следует, что не существует простой связи вида (1.33) между коэффициентом трения и вязкостью жидкости η. Гидродинамическая модель приводит к скалярному коэффициенту трения для сферических молекул, тогда как формула (1.36) указывает на тензорный характер трения. Величина различных компонент тензора ξ_i сильно зависит от симметрии потенциальной энергии V. В частности, если V не зависит от некоторого ε_i, то соответствующая компонента тензора трения равна нулю. Случай, когда все или несколько компонент тензора трения близки к нулю, представляет особый интерес. Но подробное обсуждение этого случая мы оставим до гл. 3. Отметим только, что при малых ξ_i большую роль во вращательном движении начинают играть инерционные эффекты, вследствие чего на малых интервалах времени ($\xi_i t \ll I$) уравнение вращательной диффузии в форме (1.6) теряет смысл.

2. ПРОБЛЕМА СЛУЧАЙНЫХ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ БЛУЖДАНИЙ

а) Постановка задачи и ее решение. Классическая задача о случайных поступательных блужданиях рассматривалась, как известно, еще в работах Смолуховского (см. [1]). Общее решение проблемы случайных поступательных блужданий, данное в 1924 г. Марковым [37], послужило фундаментом для раздела теории вероятностей, называемого теперь *марковскими процессами*. Однако решение проблемы случайных вращательных блужданий не было известно. Используя аппарат теории представлений группы вращений, мы нашли это решение и указали критерий для экспериментального определения характера вращательного броуновского движения.

Проблема случайных вращательных блужданий имеет две стороны: 1) математическая постановка и решение задачи, 2) выяснение места и значения проблемы для теории броуновского вращения. Начнем с формулировки и решения задачи [9, 10].

Пусть молекула совершает N последовательных случайных поворотов (скачков), величина которых характеризуется распределением $p(g_1)$. Начальная ориентация молекулы считается заданной. Требуется определить $P(g, N)$ — распределение ориентаций молекулы в конце N-го поворота. Важно отметить, что решение задачи мы будем искать в предположении, что распределение $p(g_1)$ для величин индивидуальных поворотов не зависит от ориентации молекулы.

Легко видеть, что $P(g, N)$ связано с $P(g, N-1)$, по аналогии с (1.3), очевидным соотношением

$$P(g, N)\,dg = \int dg_1\, p(g_1)\, P(k, N-1)\, dk, \tag{2.1}$$

где интегрирование производится по g_1. В (2.1) под k понимаются лишь те ориентации, которые молекула имела после $N-1$ поворотов и которые после N-го поворота g_1 дают ориентацию g.

Преобразование функций на группе $P(k, N-1)\,dg$ при повороте g_1 осуществляется при помощи оператора конечного вращения $T(g_1)$:

$$P(g, N-1)\,dg = T(g_1)\, P(k, N-1)\, dk. \tag{2.2}$$

Принимая во внимание, что $T^{-1}(g_1) = T(g_1^{-1})$, из (2.1) и (2.2) получим

$$P(g_1, N)\,dg = \int dg_1\, p(g_1)\, T(g_1^{-1})\, P(g, N-1)\, dg. \tag{2.3}$$

Решение системы интегральных уравнений (2.3) будем искать в виде ряда по обобщенным сферическим функциям

$$P(g, N) = \sum_{l, m, n} C^l_{mn}(N)\, T^l_{mn}(g). \tag{2.4}$$

Подставляя (2.4) в (2.3), найдем рекуррентные соотношения для определения коэффициентов C^l_{mn}:

$$C^l_{mn}(N) = \sum C^l_{sn}(N-1) \int p(g_1)\, T^l_{sm}(g_1^{-1})\, dg_1, \tag{2.5}$$

где было учтено правило преобразования

$$T(g_1^{-1})\, T^l_{mn}(g) = \sum_s T^l_{ms}(g_1^{-1})\, T^l_{sn}(g). \tag{2.6}$$

Введем обозначение

$$A_l = \int p(g_1)\, T^l(g_1^{-1})\, dg_1. \tag{2.7}$$

Тогда соотношения (2.5) можно записать в матричном виде:

$$C^l(N) = A_l^T C^l(N-1), \tag{2.8}$$

где символ T означает операцию транспонирования. Отсюда находим

$$C^l(N) = (A_l^T)^N\, C^l(0). \tag{2.9}$$

Матричные элементы $C^l_{mn}(0)$ могут быть найдены из разложения (2.4) при $N = 0$. В самом деле, так как $P(g, 0) = \delta(g - g_0)$, то

$$\delta(g - g_0) = \sum C^l_{mn}(0)\, T^l_{mn}(g). \tag{2.10}$$

Умножая (2.10) на $\overline{T^l_{mn}}$ и интегрируя по всей группе с учетом соотношений ортогональности

$$\int \overline{T^l_{ik}}(g)\, T^m_{jn}(g)\, dg = [8\pi^2/(2l+1)]\, \delta_{lm}\delta_{ij}\delta_{kn}, \tag{2.11}$$

для $C^l_{mn}(0)$ получим

$$C^l_{mn}(0) = (2l+1)\,\overline{T^l_{mn}}(g_0)/8\pi^2. \tag{2.12}$$

Последовательная подстановка (2.12) в (2.9) и (2.9) в (2.4) дает

$$P(g,\ N) = \sum_l [(2l+1)/8\pi^2]\,(A^T_l)^N_{mi}\,T^l_{in}(g_0)\,T^l_{mn}(g). \tag{2.13}$$

Поскольку

$$\overline{T^l_{in}}(g_0) = T^l_{ni}(g_0^{-1}),$$

вследствие унитарности неприводимых представлений для $P(g,\ N)$ окончательно получаем

$$P(g,\ N) = \sum_l [(2l+1)/8\pi^2]\,\mathrm{Sp}\,[T^l(g_0^{-1})\,A^N_l T^l(g)]. \tag{2.14}$$

Результат (2.14) является точным решением проблемы случайных вращательных блужданий.

Рассмотрим один важный частный случай. Пусть моменты сил, действующие на молекулу, таковы, что повороты на один и тот же угол вокруг различных осей совершаются с одинаковой вероятностью. Если g — матрица одного из таких поворотов, то матрицы всех остальных поворотов равны $g' = h^{-1}gh$, где h — произвольный элемент группы вращений. Отсюда следует, что распределение вероятностей (2.14) при $g_0 = e$ должно удовлетворять соотношению

$$P(g,\ N) = P(h^{-1}gh,\ N). \tag{2.14'}$$

Это возможно лишь при условии коммутативности операторов A_l и $T^l(h)$:

$$A_l T^l(h) = T^l(h)\,A_l. \tag{2.15}$$

На основании леммы Шура оператор, коммутирующий с неприводимым представлением, кратен единичному, так что

$$A_l = \lambda_l E_l. \tag{2.16}$$

Взяв след от обеих частей равенства (2.16) и используя определение (2.7), получим формулу для вычисления коэффициентов λ_l:

$$\lambda_l = (2l+1)^{-1}\int \mathrm{Sp}\,e^{i\varepsilon\mathbf{M}}\,p(\varepsilon)\,d^3\varepsilon, \tag{2.17}$$

где

$$\mathrm{Sp}\,e^{i\varepsilon\mathbf{M}} = \sin[(l+{}^1/_2)\,\varepsilon]\,[\sin(\varepsilon/2)]^{-1}. \tag{2.18}$$

Итак, для рассматриваемого частного случая формула (2.14) принимает вид

$$P(g,\ N) = \sum_l [(2l+1)/8\pi^2]\,\lambda_l^N\,\mathrm{Sp}\,[T^l(g_0^{-1})\,T^l(g)], \tag{2.19}$$

где λ_l вычисляются согласно (2.17).

Распределение вероятностей индивидуальных поворотов $p(\varepsilon)$ является характеристикой вращательных блужданий и не вычисляется в данной теории. Это распределение либо должно постулироваться на основании физических соображений, либо должно быть вычислено, например, методами статистической механики. В работе [9] для $p(\varepsilon)$ мы выбирали прямоугольное распределение. Эглстафф [38] принимает для $p(\varepsilon)$ выражение

$$p(\varepsilon) = c\sin(\varepsilon/2)\exp(-\varepsilon\,\varepsilon_0), \tag{2.20}$$

где ε_0 — средний угол поворота; c при условии $\varepsilon_0 \gg 2\exp(-\pi/\varepsilon_0)$ имеет вид

$$c \approx 1/2[1 + (2/\varepsilon_0)^2]. \tag{2.21}$$

Решение проблемы случайных вращательных блужданий для частиц с двумя ориентационными степенями свободы (например, для двухатомных молекул) требует специального рассмотрения. Искомое распределение вероятностей ориентаций двухатомных молекул легче всего получить из формулы (2.19) методом спуска от трех степеней свободы к двум. Не останавливаясь на деталях вывода, мы приведем конечный результат. Пусть Φ и Θ — углы, характеризующие ориентацию двухатомной молекулы. Тогда для распределения $P(\Phi, \Theta; N)$ имеет место соотношение [39]

$$P(\Phi, \Theta; N) = \sum_{l,n} Y_l^n(\Phi_0, \Theta_0)\,[(A_l)_{00}]^N\,\overline{Y_l^n}(\Phi, \Theta), \tag{2.22}$$

где Y_l^n — сферические функции, а через $(A_l)_{00}$ обозначен интеграл вида

$$(A_l)_{00} = \int_0^\pi p(\Theta_1)\,P_l(\cos\Theta_1)\,d\Theta_1. \tag{2.23}$$

В (2.23) $p(\Theta_1)$ — вероятность индивидуального поворота на угол Θ_1, $P_l(\cos\Theta_1)$ — полиномы Лежандра.

б) Проблема случайных вращательных блужданий и вращательная диффузия. Распределение $P(g, t)$. При вычислении корреляционных функций необходимо знать распределение ориентаций молекул в момент времени t при условии, что начальная ориентация g_0 известна. Как и в теории диффузии, это распределение будем обозначать через $P(g, t)$. Если за время t произошло ровно N поворотов, то $P(g, t)$ просто совпадает с $P(g, N)$. Если же число поворотов за время t случайно и характеризуется распределением $w_N(t)$, то

$$P(g, t) = \sum_{N=0}^{\infty} w_N(t)\,P(g, N). \tag{2.24}$$

За $w_N(t)$ удобно принять распределение Пуассона:

$$w_N(t) = (N!)^{-1}\,(t/\tau)^N e^{-t/\tau}, \tag{2.25}$$

где τ — среднее время между двумя последовательными поворотами молекулы. Использование распределения Пуассона предполагает, как известно, выполнение следующих условий: 1) процесс вращательных блужданий должен быть однороден, т. е. вероятность того, что за время t произойдет N скачков, определяется длиной интервала t и не зависит от начала отсчета времени; 2) число поворотов за время t не должно зависеть от предыстории процесса, т. е. в процессе блужданий отсутствует последействие; 3) вероятность того, что за бесконечно малый интервал времени произойдет два поворота, должна быть бесконечно малой (ординарность процесса); 4) вероятность того, что за бесконечно малый интервал Δt произойдет один поворот, пропорциональна Δt.

Таким образом, из (2.24), (2.25) и (2.14) получаем искомое распределение:

$$P(g, t) = \sum [(2l+1)/8\pi^2]\,\mathrm{Sp}\,\{T^l(g_0^{-1})\exp[-(t/\tau)(1-A_l)]\,T^l(g)\}. \tag{2.26}$$

Естественно ожидать, что при больших t ($t \gg \tau$) $P(g, t)$ из последнего соотношения будет совпадать с функцией Грина уравнения вращательной диффузии. Убедимся в этом, для чего в определении (2.7) перейдем от переменной g_1 к переменной ε:

$$A_l = \int e^{i\varepsilon \mathbf{M}} p(\varepsilon)\, d^3\varepsilon. \tag{2.27}$$

Разложим exp ($i\varepsilon\mathbf{M}$) в (2.27) в ряд по степеням ε_i, сохраняя члены до вторых степеней включительно:

$$A_l = 1 - \tau M_i D_{ij} M_j, \tag{2.28}$$

$$D_{ij} \equiv (2\tau)^{-1} \int \varepsilon_i \varepsilon_j p(\varepsilon)\, d^3\varepsilon. \tag{2.29}$$

Величины D_{ij} определяют, очевидно, компоненты тензора вращательной диффузии. В соотношении (2.28) отсутствует вклад от члена разложения exp ($i\varepsilon\mathbf{M}$), линейного по ε_i, так как мы допускаем, что $p(\varepsilon) = p(-\varepsilon)$.

Выбрав главные оси тензора D_{ij} за оси молекулярной системы, мы приведем (2.28) к виду

$$A_l = 1 - \tau\,[D^+ M^2 + (D_3 - D^+) M_3^2 + D^- (M_1^2 - M_2^2)], \tag{2.30}$$

где $D^{\pm} = (D_1 \pm D_2)/2$. Заменяя в (2.26) A_l выражением (2.30), что справедливо при больших t ($t \gg \tau$), получим функцию Грина уравнения вращательной диффузии. В частности, если $D_1 = D_2$, то $P(g, t)$ имеет вид

$$P(g, t) = \sum [(2l+1)/8\pi^2]\, \overline{T^l_{mn}}(g_0)\, T^l_{mn}(g) \exp[-D^+ l(l+1) - (D_3 - D^+) m^2]\, t. \tag{2.31}$$

При $D_1 = D_2 = D_3 \equiv D$ (2.29) упрощается к виду

$$P(g, t) = \sum [(2l+1)/8\pi^2]\, \overline{T^l_{mn}}(g_0)\, T^l_{mn}(g) \exp[-l(l+1) Dt]. \tag{2.32}$$

Легко также показать, что при переходе от случайных вращательных блужданий к диффузии интегральное уравнение (2.3) превращается в уравнение вращательной диффузии (1.6).

Аналогичным образом строится распределение $P(\Phi, \Theta; t)$ для двухатомных молекул. Окончательное выражение для $P(\Phi, \Theta; t)$ будет иметь вид

$$P(\Phi, \Theta; t) = \sum_{l,n} Y_l^n(\Phi_0, \Theta_0; t) \exp[-(t/\tau)(1 - A_{l00})]\, Y_l^n(\Phi, \Theta). \tag{2.33}$$

Для перехода от вращательных блужданий к диффузии разложим $P_l(\cos\Theta_1)$ в A_{l00} в ряд по степеням Θ_1. Учитывая, что в диффузионном приближении $p(\Theta_1)$ отлично от нуля лишь для малых Θ_1, члены разложения выше второго порядка малости по Θ_1 отбросим. При этом для $P(\Phi, \Theta; t)$ получим

$$P(\Phi, \Theta; t) = \sum_{l,n} Y_l^n(\Phi_0, \Theta_0)\, Y_l^n(\Phi, \Theta) \exp[-l(l+1) Dt], \tag{2.34}$$

где D — коэффициент диффузии двухатомной молекулы, равный

$$D = (4\tau)^{-1} \int_0^{\pi} p(\Theta_1)\, \Theta_1^2\, d\Theta_1. \tag{2.35}$$

Выражение (2.34) представляет, очевидно, функцию Грина уравнения вращательной диффузии для двухатомных молекул [26]. Заметим еще, что (2.35) можно переписать также в форме

$$\overline{\Theta_1^2} = 4D\tau. \tag{2.36}$$

в) Определение характера вращательного броуновского движения методом сравнительного изучения ЯМР и диэлектрической релаксации. Изучено две модели вращательного броуновского движения молекул: вращательная диффузия и вращательные блуждания на конечные углы. Возникает вопрос: при каких условиях реализуется та или иная модель? Ответив на этот вопрос, мы решим, по существу, вторую задачу теории случайных блужданий. Принято думать, что в действительности могут быть реализованы обе модели. Еще Френкель считал, что характер вращения молекул в жидкостях зависит от их размеров. Броуновское вращение относительно больших молекул имеет характер вращательной диффузии, т. е. повороты молекул на конечные углы складываются из большого числа малых поворотов. Броуновское вращение относительно малых молекул имеет характер вращательных блужданий на конечные углы. Разумеется, окончательное решение о реализации той или иной модели в каждой конкретной ситуации должно определяться экспериментом.

Как известно, ряд физических явлений в конденсированных средах определяется характером вращательного движения молекул. К ним относятся, в частности, диэлектрическая релаксация, инфракрасное поглощение, рэлеевское и комбинационное рассеяние света, рассеяние медленных нейтронов, ЯМР и ЭПР. Метод определения характера вращательного броуновского движения на основе перечисленных эффектов был впервые предложен в работе [11]. Теоретическое обоснование метода дано в статье [9]. Экспериментальное изучение броуновского вращения с привлечением ЯМР и диэлектрической релаксации было вскоре произведено в работе [12]. Пинчоу, Кандау и Литовитц [13] на основе этого же метода недавно изучили броуновское вращение молекул в ряде жидкостей, используя рэлеевское рассеяние света и диэлектрическую релаксацию.

Остановимся на теоретических соображениях, лежащих в основе метода. Форма линий или характеристические времена указанных физических эффектов определяются корреляционными функциями сферических гармоник $Y_m^l(\theta, \varphi)$, преобразующихся при переходе от молекулярной системы координат (x, y, z) к лабораторной системе координат (X, Y, Z) согласно соотношению

$$Y_m^l(\theta, \varphi) = \sum_n T_{mn}^l(g)\, Y_n^l(\theta', \varphi'), \tag{2.37}$$

где g — случайно изменяющаяся со временем ориентация системы (x, y, z) относительно системы (X, Y, Z), а $Y_n^l(\theta', \varphi')$ — набор постоянных чисел в системе (x, y, z). Обычно индекс l равен 1 или 2. Так, для инфракрасного поглощения и диэлектрической релаксации, связанных с корреляционными функциями вектора дипольного момента, $l = 1$; для рэлеевского и комбинационного рассеяния света, где основную роль играют корреляционные функции тензора поляризуемости молекулы, $l = 2$.

Корреляционные функции сферических гармоник $K(t)$ легко вычисляются по формуле (1.28) как для вращательных блужданий на конечные

углы, так и для вращательной диффузии молекулы. Используя распределение (2.26), получим, что $K(t)$ для вращательных блужданий имеет вид

$$K(t) = (2l+1)^{-1} \exp[-(t/\tau)(1-\lambda_l)] \sum_m |Y_m^l(\theta', \varphi')|^2, \tag{2.38}$$

где τ — время между двумя последовательными поворотами. Таким образом, время корреляции τ случайной функции Y_m^l определяется соотношением

$$\tau_l = \tau/(1-\lambda_l). \tag{2.39}$$

Для вращательной диффузии, когда $D_1 = D_2 = D_3 \equiv D$, τ_l имеет вид

$$\tau_l = [l(l+1)D]^{-1}. \tag{2.40}$$

Отсюда следует, что в случае вращательной диффузии корреляция между значениями тензора ($l = 2$) теряется в 3 раза быстрее, чем корреляция между значениями вектора ($l = 1$), т. е. что

$$\tau_1/\tau_2 = 3. \tag{2.41}$$

Если молекула совершает вращательные блуждания на конечные углы, τ_1/τ_2 вообще меньше трех. В случае резких поворотов на конечные углы порядка $2\pi/(2l+1)$ радиан и больше это отношение становится равным

$$\tau_1/\tau_2 = 1. \tag{2.42}$$

Таким образом, для определения характера вращательного броуновского движения молекул (диффузия или резкие повороты) необходимо работать с двумя физическими эффектами (если, конечно, позволяют исследуемые молекулы). Один эффект должен определяться случайными изменениями вектора ($l = 1$), другой — случайными изменениями тензора ($l = 2$). Экспериментально полученное отношение τ_1/τ_2 должно быть близко к 3 в случае вращательной диффузии и к 1 в случае резких поворотов. В этом состоит существо метода.

В цитированной выше работе [12] изучалось броуновское вращение молекул нитробензола и камфоры в растворителях CS_2 и CCl_4. Значение τ_2 для данных молекул определялось из экспериментальных значений T_{1rot} при помощи теории [8, 40]. T_{1rot} определялось измерением времени релаксации продольной намагниченности протонов в широком интервале концентраций в немагнитном CS_2- и слабомагнитном CCl_4-растворителе с последующей экстраполяцией к нулевой концентрации. По мере уменьшения концентрации исследуемого вещества в немагнитном растворителе уменьшаются межмолекулярные взаимодействия между исследуемыми молекулами и скорость релаксации T_1^{-1} протонов все больше определяется внутримолекулярными дипольными взаимодействиями, возмущаемыми броуновским поворотным движением молекул. В случае растворителя CCl_4 имеется незначительный вклад в общую скорость релаксации от межмолекулярных взаимодействий исследуемых молекул с молекулами растворителя. Исследования и расчеты показывают, что при измерениях методом ЯМР на ядрах протонов этим вкладом можно пренебречь.

Времена корреляции τ_1 постоянного дипольного момента для молекул нитробензола и камфоры, растворенных в CS_2 и CCl_4, измерены методом диэлектрической релаксации в работе [41].

Значения времен τ_1 из [41] и τ_2 из [12], а также их отношения приведены в табл. I.

Таблица I

Исследуемое вещество	Растворитель	$\tau \cdot 10^{12}$, *сек*	$\frac{\tau_{2CS_2}}{\tau_{2CCl_4}} \cdot 10^{12}$, *сек*	$\frac{\tau_{1CS_2}}{\tau_{1CCl_4}}$	$\frac{\tau_1}{\tau_2}$
$C_{10}H_{16}O$	CS_2	2,12	7,5	0,7	3,5
	CCl_4	2,96	10,7		3,6
$C_6H_5NO_2$	CS_2	3,23	8,6	0,5	2,7
	CCl_4	6,04	15,2		2,5

Таким образом, на опыте получены значения отношения $\tau_1/\tau_2 = 3 \pm 0{,}5$. Это, очевидно, говорит о том, что вращательное броуновское движение молекул нитробензола и камфоры в CS_2 и CCl_4 имеет характер вращательной диффузии.

г) Определение характера вращательного броуновского движения методом сравнительного изучения рэлеевского рассеяния света и диэлектрической релаксации. Обратимся теперь к результатам экспериментального определения характера вращательного броуновского движения, полученным путем сравнения характеристических времен рэлеевского рассеяния света и диэлектрической релаксации.

Рэлеевское рассеяние света в чистых жидкостях обусловлено тремя причинами: 1) флуктуациями плотности при постоянной температуре; 2) флуктуациями температуры при постоянном давлении; 3) флуктуациями ориентаций молекул. В жидкостях, состоящих из нескольких компонентов и не представляющих сейчас для нас интереса, важную роль в рассеянии могут играть флуктуации локальных концентраций различных компонентов. Поскольку флуктуациями температуры при постоянном давлении можно пренебречь [42], при расчете формы и ширины линий рэлеевского рассеяния в чистых жидкостях учитываются только флуктуации плотности при постоянной температуре и флуктуации ориентаций молекул. Наиболее общая теория рэлеевского рассеяния принадлежит Рытову [43]. Детальное рассмотрение рэлеевского рассеяния флуктуациями плотности произведено также в работе [44]. Расчет формы и ширины линии рэлеевского рассеяния, обусловленного флуктуациями ориентаций молекул, дан нами в работах [6, 7]. Имея в виду изучение характера броуновского вращения, мы остановимся на теории [6, 7] подробнее.

Индуцированный падающей световой волной E дипольный момент молекулы $\mu_i = \alpha_{ij}E_j$ можно разложить на не зависящую и зависящую от поворотов молекулы части:

$$\mu_i^{\mathrm{I}} = \alpha^{\mathrm{I}} E_i, \quad \alpha^{\mathrm{I}} = \frac{1}{3}\alpha_{ii}, \tag{2.43}$$

$$\mu_i^{\mathrm{II}} = \alpha_{ij}^{\mathrm{II}} E_j, \quad \alpha_{ij}^{\mathrm{II}} = \alpha_{ij} - \alpha^{\mathrm{I}}\delta_{ij}, \tag{2.44}$$

где α_{ij} — тензор поляризуемости молекулы, $i, j = X, Y, Z$. Нас интересует спектральный состав света, излученного компонентами μ_i^{II}.

Нормированная спектральная плотность излучения может быть выражена как фурье-компонента корреляционной функции $K_{ii}(t)$ случайной функции μ_i^{II}:

$$j_{ii}(\omega)=\frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\exp(i\omega t)\frac{K_{ii}(t)}{K_{ii}(0)}\,dt,\quad K_{ii}=\langle\mu_i^{\mathrm{II}}(0)\,\mu_i^{\mathrm{II}}(t)\rangle. \tag{2.45}$$

Введем пять независимых компонент α_m тензора α_{ij} соотношениями

$$\left.\begin{aligned}\alpha_0&=(\sqrt{6}/2)\,\alpha_{ZZ}^{\mathrm{II}},\\ \alpha_{\pm1}&=\mp\alpha_{XZ}^{\mathrm{II}}-i\alpha_{YZ}^{\mathrm{II}},\\ \alpha_{\pm2}&=(1/2)\,(\alpha_{XX}^{\mathrm{II}}-\alpha_{YY}^{\mathrm{II}})\pm i\alpha_{XY}^{\mathrm{II}}.\end{aligned}\right\} \tag{2.46}$$

При вращении системы координат $(X,\ Y,\ Z)$ до совпадения с системой $(x,\ y,\ z)$ (на углы $\varphi,\ \theta,\ \psi$) компоненты α_m преобразуются по закону

$$\alpha_m=\sum_{n=-2}^{2}T_{mn}^2(\varphi,\ \theta,\ \psi)\,\alpha_n', \tag{2.47}$$

где α_n' определены в жестко связанной с молекулой подвижной системе и являются постоянными, характеризующими молекулы жидкости.

Если неполяризованный свет падает вдоль оси X (наблюдается свет, распространяющийся в направлении оси Z), при помощи (2.46) и (2.47) легко получить

$$\mu_X^{\mathrm{II}}=(1/2)\sum_n\alpha_n'\,[iE_Y(T_{-2n}^2-T_{2n}^2)+E_Z(T_{-1n}^2-T_{1n}^2)], \tag{2.48}$$

$$\mu_Y^{\mathrm{II}}=(1/2)\sum_n\alpha_n'\,[-E_Y(T_{2n}^2+T_{-2n}^2+(2/\sqrt{6})\,T_{0n}^2)+iE_Z(T_{-1n}^2-T_{1n}^2)], \tag{2.49}$$

$$\mu_Z^{\mathrm{II}}=(1/2)\sum_n\alpha_n'\,[iE_Y(T_{1n}^2+T_{-1n}^2)+(4/\sqrt{6})\,E_ZT_{0n}^2]. \tag{2.50}$$

Учитывая, что $\langle E_Y^2\rangle=\langle E_Z^2\rangle$, $\langle E_iE_j\rangle=0$, $i\neq j$, из (2.48)—(2.50) можно найти средние квадраты

$$\langle|\mu_X^{\mathrm{II}}|^2\rangle=(1/5)\,\langle E_Y^2\rangle\sum_n|\alpha_n'|^2=(2/15)\,\langle E_Y^2\rangle\,g_\alpha^2,$$

$$\langle|\mu_Y^{\mathrm{II}}|^2\rangle=\langle|\mu_Z^{\mathrm{II}}|^2\rangle=(7/30)\,\langle E_Y^2\rangle\sum_n|\alpha_n'|^2=(7/45)\,\langle E_Y^2\rangle\,g_\alpha^2,$$

$$g_\alpha^2=(1/2)\,[(\alpha_{xx}-\alpha_{yy})^2+(\alpha_{yy}-\alpha_{zz})^2+(\alpha_{zz}-\alpha_{xx})^2+6\,(\alpha_{xy}^2+\alpha_{yz}^2+\alpha_{zx}^2)].$$

Функции корреляции $K_{jj}(t)$ величин $\mu_j^{\mathrm{II}}(t)$ вычисляются по формулам (1.27) и (1.28). В результате имеем $(D_1\neq D_2\neq D_3\neq D_1)$

$$\begin{aligned}&K_{XX}(t)=\langle|\mu_X^{\mathrm{II}}|^2\rangle\sum|\Omega_n^a|^2\exp(-D_{m,n}^{(2)}|t|-i\omega_0t),\\ &j_{XX}^{\mathrm{II}}(\Delta\omega)=\sum_n|\Omega_n^a|^2\,\rho(D_{m,n}^{(2)})=j_{YY}^{\mathrm{II}}(\Delta\omega),\\ &|\Omega_{-2}^a|^2=\frac{3}{4}\frac{|\alpha_2-\alpha_{-2}|^2}{g_\alpha^2}=3\,\frac{\alpha_{xy}^2}{g_\alpha^2},\quad|\Omega_{-1}^a|^2=\frac{3}{4}\frac{|\alpha_1-\alpha_{-1}|^2}{g_\alpha^2}=3\,\frac{\alpha_{xy}^2}{g_\alpha^2},\\ &|\Omega_0^a|^2=\frac{3}{4}\frac{|\alpha_1+\alpha_{-1}|^2}{g_\alpha^2}=3\,\frac{\alpha_{yz}^2}{g_\alpha^2},\end{aligned} \tag{2.51}$$

$$|\Omega^a_{1,2}|^2 = \frac{3}{4g_\alpha^2}\left|\sqrt{\frac{c_\pm}{4g_D}}(\alpha_2+\alpha_{-2}) \mp \sqrt{\frac{c_\mp}{2g_D}}\alpha_0\right|^2 =$$

$$= \frac{3}{4g_\alpha^2}\left|\sqrt{\frac{c_\pm}{4g_D}}(\alpha_{xx}-\alpha_{yy}) \mp \sqrt{\frac{c_\mp}{2g_D}}\frac{\sqrt{6}}{2}\alpha_{yy}\right|^2,$$

$$\sum_n |\Omega^a_n|^2 = 1,$$

$$\rho(D^{(2)}_{m,n}) = \frac{D^{(2)}_{m,n}}{\pi(D^{(2)2}_{m,n}+\Delta\omega^2)},$$

где $\Delta\omega$ — частота, отсчитываемая от частоты ω_0 падающего света.

Как видно из (2.51), форма рэлеевской линии представляет собой суперпозицию пяти лоренцевых кривых с ширинами $D^{(2)}_{m,n}$ и весами $|\Omega_n|^2$.

В этом случае, когда $D_1 = D_2$, расчет спектральной плотности следует производить с помощью функции Грина (1.25).

В результате получим

$$\left.\begin{aligned} |\Omega^s_2|^2 = |\Omega^s_{-2}|^2 &= \frac{3}{2}\frac{|\alpha'_2|^2}{g_\alpha^2} = \frac{3}{2}\frac{\left[\alpha^2_{xy}+\frac{1}{4}(\alpha_{xx}-\alpha_{yy})^2\right]}{g_\alpha^2}, \\ |\Omega^s_1|^2 = |\Omega^s_{-1}|^2 &= \frac{3}{2}\frac{|\alpha'_1|^2}{g_\alpha^2} = \frac{3}{2}\frac{\alpha^2_{xz}+\alpha^2_{yz}}{g_\alpha^2}, \\ |\Omega^s_0|^2 &= \frac{3}{2}\frac{|\alpha'_0|^2}{g_\alpha^2} = \frac{9}{4}\frac{\alpha^2_{zz}}{g_\alpha^2}, \quad \sum_n |\Omega^s_n|^2 = 1; \end{aligned}\right\} \tag{2.52}$$

$$D^{(2)s}_{m,2} = D^{(2)s}_{m,-2} = 2D_1+4D_3, \quad D^{(2)s}_{m,1} = D^{(2)s}_{m,-1} = 5D_1+D_3, \quad D^{(2)s}_{m,0} = 6D_1. \tag{2.53}$$

Таким образом, форма рэлеевской линии в случае $D_1 = D_2$ представляет собой суперпозицию трех лоренцевых кривых с ширинами (2.53) и весами (2.52).

В частном случае, когда $D_1 = D_2 = D_3 = D$, имеем ($D^{(2)}_{m,n} = 6D$)

$$j^{\text{II}}(\Delta\omega) = \rho(6D) = \tau_2/\pi\,[1+(\tau_2\Delta\omega)^2], \tag{2.54}$$

где $\tau_2 = 1/6D$.

Легко убедиться, что если броуновское вращение молекул имеет характер изотропных вращательных блужданий на конечные углы, то спектральная плотность рэлеевской линии сохраняет лоренцеву форму (2.54), но под временем τ_2 следует понимать тогда среднее время между двумя последовательными поворотами τ.

Очевидно, все полученные формулы в равной мере применимы и к линиям комбинационного рассеяния, если α_{ij} заменить на $\partial\alpha_{ij}/\partial Q_к$ ($Q_к$ — колебательные нормальные координаты молекулы).

Как мы уже установили, время диэлектрической релаксации τ_1 равно в случае вращательной диффузии $3\tau_2$; в случае резких поворотов $\tau_1 = \tau_2$. Отсюда следует упомянутая в п. в) этой главы возможность определения характера вращательного броуновского движения из сравнения экспериментального времени диэлектрической релаксации τ_1 с временем τ_2, равным обратной полуширине линии рэлеевского рассеяния света. Следует отметить, что теоретическое заключение о соотношении времен τ_1 и τ_2 справедливо только в том случае, когда временные изменения дипольного момента и тензора поляризуемости определяются одним и тем же вращательным движением. Так, молекулы, в которых существует внутреннее вращение, могут не удовлетворять этому требованию.

Удобным объектом для изучения броуновского вращения указанным методом служат жидкие полиэтиленгликоли. Молекулы этих жидкостей являются, как известно, линейными и характеризуются одноосным тензором поляризуемости. Экспериментальные данные по рэлеевскому рассеянию света трех полиэтиленгликолей сообщаются в работе [13]. Времена диэлектрической релаксации, необходимые для оценки отношения τ_1/τ_2 (или τ_2/τ_1), даны в работах [45, 46]. Измеренные значения отношения τ_2/τ_1 для n-октанола, 1,3-бутандиола и глицерина оказываются соответственно равными 0,3, 0,54 и 1,1. Отсюда следует, что в n-октаноле броуновское вращение имеет характер диффузии, в глицерине — характер резких поворотов на углы порядка 120°. В случае 1,3-бутандиола броуновское вращение является по своему характеру промежуточным между вращениями молекул n-октанола и глицерина. Согласно нашим формулам, приведенным в п. в), по измеренным значениям τ_1 и τ_2 можно определить углы элементарных поворотов. Эти углы для n-октанола оказываются меньше 20°, для бутандиола — приблизительно равными 45°.

Авторы [13] делают смелое предположение о природе параметра τ, введенного нами при решении проблемы вращательных блужданий. Они считают, что время τ, т. е. время между двумя последовательными поворотами молекулы, совпадает с временем объемной или структурной релаксации $\tau_{V,P}$, измеряемым ультразвуковым методом при постоянном давлении [46]. Такое отождествление кажется достаточно правдоподобным, так как время между двумя последовательными поворотами совпадает, по существу, с временем корреляции свободного объема молекулы, а последнее разумно отождествить с $\tau_{V,P}$.

Сделанное предположение о равенстве τ и $\tau_{V,P}$ проверяется экспериментально на основе следующих соображений. Время корреляции (2.39) тензора ранга l, вычисленное в приближении Эглстаффа (2.20) и с учетом равенства $\tau = \tau_{V,P}$, имеет вид

$$1/\tau_l = l\,(l+1)\,D_r/[1 + l\,(l+1)\,D_r\tau_{V,P}], \tag{2.55}$$

где $D_r = \langle\varepsilon^2\rangle/6\tau$. Записав (2.55) для $l = 1$ и 2 и исключив из полученных уравнений D_r, найдем

$$\tau_2/\tau_1 = (2\tau_{V,P}/3\tau_1) + (1/3). \tag{2.56}$$

Таким образом, отношение τ_2/τ_1 можно, как нам уже известно, либо непосредственно найти из измерений диэлектрической релаксации и рэлеевского рассеяния, либо вычислить из (2.56), предварительно измерив $\tau_{V,P}/\tau_1$.

Таблица II

Жидкость	$\frac{\tau_2}{\tau_1}$ вычисленное	$\frac{\tau_2}{\tau_1}$ измеренное	$\frac{\tau_1}{\tau_{V,P}}$
n-октанол	0,35	0,3	40
1,3-бутандиол	0,48	0,54	4,3
Глицерин	0,78	1,1	1,5

Совпадение вычисленного и измеренного значений τ_2/τ_1 будет указывать на правомерность предположения о равенстве τ и $\tau_{V,P}$.

В табл. II приведены измеренные значения $\tau_1/\tau_{V,P}$, а также вычисленные и измеренные значения τ_2/τ_1 для полиэтиленгликолей. Как видно из таблицы, согласие между вычисленными и измеренными значениями τ_2/τ_1 для n-октанола и 1,3-бутандиола хорошее, для глицерина — удовлетворительное. Таким образом, можно утверждать, что экспериментальная проверка свидетельствует в целом о разумности предположения $\tau = \tau_{V,P}$.

Отметим еще интересный факт, вытекающий из уравнения (2.56). До сих пор в качестве критерия при определении характера броуновского вращения использовалось отношение τ_1/τ_2 (или τ_2/τ_1), но, как следует из (2.56), таким критерием может также служить отношение $\tau_1/\tau_{V,P}$. Вращательное броуновское движение характеризуется большими значениями $\tau_1/\tau_{V,P}$ ($\tau_1/\tau_{V,P} \gg 1$). В случае вращательных блужданий на углы порядка 120° и более $\tau_1 = \tau_{V,P}$.

д) Кооперативные эффекты в броуновском движении. При рассмотрении физических явлений в жидкостях эффекты корреляции в броуновском вращении различных молекул не рассматриваются. Однако, если указанные корреляции имеют место в действительности, такое пренебрежение в ряде случаев может стать недопустимым. Построение теории рэлеевского (и комбинационного) рассеяния света с учетом кооперативных эффектов наталкивается на большие трудности. Тем не менее с помощью полукачественных соображений можно предсказать основные результаты такой теории.

Рассмотрим для простоты молекулы, тензор поляризуемости которых геометрически представим эллипсоидом вращения. Ось симметрии эллипсоида выберем за ось z подвижной системы координат. Если обозначить угол между осями z и Z для m-й молекулы через θ_m, легко показать [13, 38], что спектральная плотность $I(\omega)$ деполяризованной линии рэлеевского рассеяния может быть представлена в виде

$$I(\omega) \sim \mathrm{Re} \int \left\langle \sum P_2(\cos\theta_m(t))\, P_2(\cos\theta_n(0)) \right\rangle \exp(-i\omega t)\, dt, \qquad (2.57)$$

где $P_2(\cos\theta)$ — полиномы Лежандра второго порядка.

Точное вычисление среднего в (2.57) является в настоящее время невыполнимой задачей, так как требует знания условной плотности вероятностей ориентаций взаимодействующих молекул ансамбля. Ввиду этого представляет интерес предложенная Эглстаффом [38] простая гипотетическая модель кооперативного броуновского вращения.

Пусть некоторая фиксированная пара молекул вращается согласно схеме

$$\left.\begin{aligned}\theta_1(t) &= \theta_1(0),\\ \theta_2(t) &= \theta_2(0),\end{aligned}\right\}\ 2nt_1 \leqslant t \leqslant (2n+1)\,t_1, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots,$$

$$\left.\begin{aligned}\theta_1(t) &= \theta_2(0),\\ \theta_2(t) &= \theta_1(0),\end{aligned}\right\}\ (2n+1)\,t_1 < t \leqslant (2n+2)\,t_1, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots$$

Такая схема означает, что избранная пара молекул обменивается ориентациями через промежутки времени длительности t_1. В частности, на интервале времени от 0 до t_1 первая молекула имеет ориентацию $\theta_1(0)$, а вторая

θ_2 (0); на интервале от t_1 до $2t_1$ первая молекула имеет ориентацию θ_2 (0), а вторая θ_1 (0). Для обобщения данной схемы можно допустить, что первая молекула, обменявшись ориентацией со второй молекулой, в момент времени $2t_1$ осуществит обмен ориентацией с третьей молекулой, и т. д.

Легко видеть из (2.57), что данная схема с учетом сделанного обобщения приводит к спектральной плотности вида $I(\omega) \sim \delta(\omega)$. Если бы в этом случае применялось вместо (2.57) упрощенное выражение (2.45), мы нашли бы, что рэлеевская линия имеет ширину $\sim 1/t_1$. Таким образом, учет кооперативных эффектов привел к сужению рэлеевской линии. Аналогичный вывод можно было бы сделать относительно линий комбинационного рассеяния света.

Следует заметить, что рассмотренная простая модель кооперативного броуновского вращения слишком проста и не может в чистом виде реализоваться в действительности. Можно тем не менее ожидать, что кооперативные эффекты, сопровождаемые ориентационным обменом, существуют в некоторых системах и оказывают значительное влияние на форму и ширины наблюдаемых линий рэлеевского и комбинационного рассеяния света. Так, Эглстафф [38] убедительно доказал наличие кооперативных эффектов в пластической модификации циклогексана, произведя сравнительное изучение рэлеевского и комбинационного рассеяния света и некогерентного рассеяния медленных нейтронов. Суть этого изучения заключалась в следующем.

Некогерентное рассеяние медленных нейтронов, обусловленное вращательным движением молекул, существенно отличается от рассеяния света. Дебройлевская длина волны медленных нейтронов ($\lambda \approx 4$ Å) сравнима по порядку величины с атомными размерами. Вследствие этого рассеяние нейтронов отражает индивидуальный характер броуновского вращения молекул. Математически это обстоятельство проявляется в том, что дважды дифференциальное сечение рассеяния $d^2\sigma/d\Omega\, d\omega$, являющееся основной характеристикой рассеяния нейтронов, выражается через корреляционные функции $\langle P_l(\cos\theta(t))\, P_l(\cos\theta(0))\rangle$, отнесенные к случайным вращениям индивидуальных молекул [38, 47].

Эглстафф вычисляет корреляционные функции $\langle P_l(\cos\theta(t)) \times P_l(\cos\theta(0))\rangle$ для различных видов броуновского вращения индивидуальной молекулы. Таким образом он находит дважды дифференциальное сечение как для вращательной диффузии молекул, так и для вращательных блужданий на большие углы (в последнем случае используется решение проблемы случайных вращательных блужданий, данное в п. б) этой главы). Сравнение вычисленных дважды дифференциальных сечений с экспериментальными значениями позволяет определить времена корреляции τ_2 для соответствующего вида броуновского вращения. При этом оказывается, что для любого предполагаемого механизма индивидуального вращательного движения молекул величина τ_2^{-1} на порядок выше ширины деполяризованной линии рэлеевского рассеяния. Этот результат становится понятным, если допустить, что в пластическом циклогексане броуновское вращение молекул имеет кооперативный характер типа ориентационного обмена. Именно, наличие ориентационного обмена сужает, как мы видели, линию рэлеевского (комбинационного) рассеяния света, но не влияет на рассеяние медленных нейтронов. Можно сказать также, что при наличии кооперативных эффектов типа ориентационного обмена «память» (время корреляции) индивидуальной вращающейся молекулы, вообще говоря, будет короче «памяти» коллектива вращающихся молекул. Последний результат вряд ли можно считать очевидным.

3. ИНЕРЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В БРОУНОВСКОМ ВРАЩЕНИИ

а) Обобщенное уравнение вращательной диффузии. Как уже указывалось в п. а) гл. 2, на малых временны́х интервалах ($\xi_i t \ll I$) обычное уравнение вращательной диффузии (1.6) теряет смысл. При малых ξ_i эти интервалы будут весьма значительными, в силу чего интерпретация физических явлений в жидкостях на основе уравнения вращательной диффузии (1.6) может оказаться некорректной. Причина неадекватности при малых t теории вращательной диффузии, развитой в гл. 1, лежит в том, что основное уравнение (1.6) не включает инерционных характеристик молекулы. Действительно, на малых временны́х интервалах вращение молекулы совершается практически по инерции. Чем меньше коэффициент трения, тем ближе характер вращения к свободному. Пренебрежение инерционными эффектами во вращательном движении молекулы приводит к неаналитичности корреляционных функций $K(t)$ при $t = 0$. Как мы видели в п. г) гл. 2, $K(t)$, вычисленные на основе распределения ориентаций (1.26), имеют экспоненциальную зависимость от времени. С физической точки зрения трудно объяснить существование разрыва производной $K(t)$ при $t = 0$.

Теория вращательного броуновского движения с учетом инерционных эффектов была построена Стилом [14]. Для искомого распределения вероятностей ориентаций Стил записывает уравнение непрерывности

$$\partial P/\partial t = \nabla_\varepsilon J. \tag{3.1}$$

Плотность тока J при довольно общих предположениях можно записать в виде [48, 49]

$$J = R\nabla_\varepsilon P, \tag{3.2}$$

$$R_{ij}(t) = \int_0^t \langle \omega_i(0)\,\omega_j(t)\rangle\, dt; \tag{3.3}$$

здесь, как и в предыдущих разделах, ω_i — проекции угловой скорости на подвижные оси. С помощью (1.35) для R_{ij} находим

$$R_{ij}(t) = (kT/\xi_i)\,[1 - \exp(-\xi_i t/I)]\,\delta_{ij}. \tag{3.4}$$

Отсюда получаем обобщенное уравнение вращательной диффузии

$$\partial P/\partial t = \sum_i R_{ii}(t)\,\partial^2 P/\partial \xi_i^2. \tag{3.5}$$

При $\xi_i t/I \gg 1$ (3.5) переходит в обычное уравнение вращательной диффузии

$$\partial P/\partial t = \sum_i (kT/\xi_i)\,\partial^2 P/\partial \varepsilon_i^2, \tag{3.6}$$

где $kT/\xi_i = D$ — компоненты тензора диффузии. Решение последнего уравнения в терминах эйлеровых углов было уже рассмотрено в п. б) гл. 1.

Решение уравнения (3.5) при любых t получено в предположении $\xi_x = \xi_y$ (случай неравных ξ_i приводит к трудностям, а потому и не рассматривается). Переходя в (3.5) к эйлеровым углам и учитывая,

что $\xi_x = \xi_y$, для P имеем

$$\frac{\partial P}{\partial t} = R_{xx}(t)\left[\frac{\partial^2 P}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg}\theta\,\frac{\partial P}{\partial \theta} + \operatorname{cosec}^2\theta\,\frac{\partial^2 P}{\partial \varphi^2} + \right.$$
$$\left. + \left(\operatorname{ctg}^2\theta + \frac{R_{zz}(t)}{R_{xx}(t)}\frac{\partial^2 P}{\partial \psi^2} - 2\cos\theta\operatorname{cosec}\theta\,\frac{\partial^2 P}{\partial\varphi\,\partial\psi}\right]. \quad (3.7)$$

Решение (3.7) ищем в виде ряда по обобщенным сферическим функциям:

$$P = \sum_{l,\,m,\,n} C^l_{mn}(t)\,T^l_{mn}(\varphi,\ \theta,\ \psi). \quad (3.8)$$

При подстановке (3.8) в (3.7) находим, что $C^l_{mn}(t)$ имеют вид

$$C^l_{mn}(t) = a^l_{mn} D_{l,\,n}(t), \quad (3.9)$$

где $D_{l,\,n}$ удовлетворяют уравнению

$$\partial \ln D_{l,\,n}(t)/\partial t = \Gamma_{l,\,n} R_{xx}(t) - n^2 R_{zz}(t); \quad (3.10)$$

здесь $\Gamma_{l,\,n} = n^2 - l(l+1)$. Решая (3.10), легко находим

$$D_{l,\,n} = \exp\left\{[n^2 - l(l+1)]\frac{IkT}{\xi_x^2}\left[\frac{\xi_x t}{I} - \exp\left(-\frac{\xi_x t}{I}\right) - 1\right] - \right.$$
$$\left. - n^2\frac{IkT}{\xi_x^2}\left[\frac{\xi_z t}{I} + \exp\left(-\frac{\xi_z t}{I}\right) - 1\right]\right\}. \quad (3.11)$$

Как и следовало ожидать, при $\xi_i t/I \gg 1$ $D_{l,\,n}(t)$ имеет экспоненциальную зависимость от t. Однако при $\xi_i t/I \ll 1$ $D_{l,\,n}(t)$ принимает гауссов вид:

$$\lim_{\xi_i t/I \to 0} D_{l,\,n}(t) = \exp\left[-\frac{1}{2}\,l(l+1)\,\frac{kT}{I}\,t^2\right]. \quad (3.12)$$

Искомое решение задачи получается из (3.8), (3.9) и (3.11). Коэффициенты a^l_{mn} определяются по данному начальному распределению. Для получения функции Грина уравнения (3.7) начальное распределение следует брать (см. п. б) гл. 1) в форме δ-функции.

Имея в виду обсудить в дальнейшем влияние инерционных эффектов на ядерную магнитную релаксацию и диэлектрическую релаксацию, приведем вычисленные с помощью (3.8) корреляционные функции $K^{(m)}_{(l)}$:

$$K^{(m)}_{(l)} = \langle Y^m_l(\beta(t),\ \alpha(t))\,Y^m_l(\beta(0),\ \alpha(0))\rangle. \quad (3.13)$$

Углы β и α в (3.13) характеризуют направление некоторого вектора, жестко связанного с молекулой, относительно лабораторной системы координат. В качестве такого вектора в диэлектрической релаксации выступает вектор дипольного момента, в ЯМР — вектор, соединяющий пару спинов в молекуле. Пусть данный вектор образует с осью z молекулярной (подвижной) системы угол η. Согласно расчетам Стила [50], имеем

$$K^{(0)}_{(1)}(t) = \cos^2\eta\exp(-2h_x) + \sin^2\eta\exp[-(h_x + h_z)], \quad (3.14)$$

$$K^{(m)}_{(2)}(t) = \left(1 - \frac{3}{2}\sin^2\eta\right)^2\exp(-6h_x) +$$
$$+ \frac{3}{4}\sin^2 2\eta\exp[-(5h_x + h_z)] + \frac{3}{4}\sin^4\eta\exp[-(2h_x + 4h_z)], \quad (3.15)$$

где

$$h_i = (IkT/\xi_i^2)\,[(\xi_i t/I) + \exp(-\xi_i t/I) - 1]. \quad (3.16)$$

Поскольку данная теория справедлива для молекул типа сферического волчка, подвижную систему координат можно подобрать так, что рассматриваемый вектор будет совпадать по направлению с осью z, т. е. в (3.14) и (3.15) можно положить $\eta = 0$. При $\eta = 0$ и малых ξ из (3.14) и (3.15) получаем корреляционные функции гауссовой формы

$$K_{(1)}^{(0)} = \exp(-\tau^{*2}), \tag{3.17}$$

$$K_{(2)}^{(m)} = \exp(-3\tau^{*2}), \tag{3.18}$$

где $\tau^* = t(kT/I)^{1/2}$. Формулы (3.17) и (3.18) представляют важный результат теории Стила. Для установления границ применимости этих формул необходимо дополнительное исследование. Оказывается, что (3.17) и (3.18) неприменимы для больших ξ_i, как это следует из самого вывода, и для достаточно малых $\xi_i^* = \xi_i/(IkT)^{1/2}$, т. е. $0 \leqslant \xi_i^* < 1/2$. Действительно, при достаточно малых ξ_i^* вращение молекулы будет «почти свободным» и полностью свободным — при $\xi_i^* = 0$. «Почти свободное» вращение характеризуется тем, что за время радикального изменения (время корреляции) корреляционных функций $K_{(1)}^{0}(t)$ и $K_{(2)}^{(m)}(t)$ молекула успевает совершить один или более полных оборотов. При полностью свободном вращении ($\xi_i^* = 0$) корреляционные времена становятся бесконечно большими. В таких условиях (т. е. при $\xi_i^* = 0$) уравнение (3.1) для функции распределения вероятностей ориентаций становится, как известно, неприменимым. Корреляционные функции, вычисленные в соответствии с законом свободного вращения [50], имеют вид

$$K_{(1)}^{(0)}(t) = (2/3)(1-\tau^{*2})\exp(-\tau^{*2}/2) + (1/3), \tag{3.19}$$

$$K_{(2)}^{(m)}(t) = (2/5)(1-4\tau^{*2})\exp(-2\tau^{*2}) + \\ + (2/5)(1-\tau^{*2})\exp(-\tau^{*2}/2) + (1/5). \tag{3.20}$$

Гауссово приближение и приближение свободного вращения практически совпадают при $t < (kT/I)^{1/2}$. Таким образом, гауссовы корреляционные функции (3.17) и (3.18), полученные путем предельного перехода из (3.14) и (3.15) при $\xi_i^* \to 0$, становятся вообще неадекватными для достаточно малых ξ_i^* ($0 \leqslant \xi_i < 1/2$). Согласно оценкам Стила, область значений ξ_i^*, при которых гауссова форма является хорошим приближением, определяется неравенством $1/2 < \xi_i^* < 2$. Итак, при изменении ξ_i^* от достаточно больших значений ($\xi_i^* > 2$) до нуля форма корреляционных функций $K_{(1)}^{(0)}$ и $K_{(2)}^{(m)}$ непрерывно изменяется от экспоненциальной (при $\xi_i^* > 2$) до гауссовой ($1/2 < \xi_i^* < 2$) и от гауссовой — к форме (3.19), (3.20) для свободного вращения ($\xi_i^* = 0$).

Легко можно убедиться, что интеграл $\int_0^\infty K_{(2)}^{(m)}(t)\,dt$ достигает минимума, когда $K_{(2)}^{(m)}(t)$ имеет гауссову форму (т. е. когда $1/2 < \xi_i^* < 2$). Это свойство, как мы увидим в следующем разделе, играет важную роль в интерпретации экспериментов по ЯМР в жидкостях.

б) Инерционные эффекты в ЯМР, диэлектрической релаксации и в молекулярном рассеянии света. В фундаментальной работе Бломбергена, Перселла и Паунда [51] и во множестве других последовавших за ней работ ядерная

магнитная релаксация интерпретировалась на основе теории вращательной и поступательной диффузии. Оказалось, что наилучшее согласие между измеренными и вычисленными временами ядерной магнитной релаксации T_1 имеет место для полярных жидкостей, в частности для воды. В случае неполярных жидкостей теоретические значения T_1 довольно сильно расходились с экспериментальными. Мониц, Стил, Диксон [52], основываясь на теоретических исследованиях Стила [14, 50], показали, что во многих случаях отмеченные расхождения могут быть успешно преодолены, если при расчете T_1 учесть инерционные эффекты во вращательном броуновском движении молекул.

Согласно [51-53], обратное время ядерной магнитной релаксации T_1^{-1} в жидкости слагается из двух частей: одна часть, $(1/T_1)_{\text{rot}}$, обусловлена внутримолекулярными диполь-дипольными взаимодействиями спинов, модулируемыми вращательным броуновским движением молекул, вторая часть, $(1/T_1)_{\text{trans}}$, обусловлена модуляцией дипольных межмолекулярных взаимодействий спинов поступательным броуновским движением, т. е.

$$1/T_1 = (1/T_1)_{\text{rot}} + (1/T_1)_{\text{trans}}. \tag{3.21}$$

В условиях сильного сужения $(1/T_1)_{\text{trans}}$ для $I = 1/2$ (I — ядерный спин) имеет вид [51-53]

$$(1/T_1)_{\text{trans}} = \pi\gamma^4\hbar^2\rho/4aD, \tag{3.22}$$

где γ — гиромагнитное отношениие ρ — плотность ядерных спинов, a — радиус молекулы, D — коэффициент поступательной диффузии. Предположив, что для поступательного броуновского движения D и вязкость жидкости η связаны соотношением Стокса — Эйнштейна

$$D = kT/6\pi a\eta, \tag{3.23}$$

из (3.22) получаем

$$(1/T_1)_{\text{trans}} = 3\pi^2\gamma^4\hbar^2\rho\eta/2kT. \tag{3.24}$$

Для внутримолекулярного вклада в $1/T_2$ имеет место формула [51-53]

$$(1/T_1)_{\text{trans}} = (3\gamma^4\hbar^2/20b^6)\,[J_{(2)}^{(1)}(\omega_n) + 4J_{(2)}^{(2)}(2\omega_n)], \tag{3.25}$$

где ω_n — ларморовская частота, b — расстояние между парой спинов в молекуле, $J_{(l)}^{(m)}(\omega_n)$ — фурье-преобразование корреляционной функции $K_{(l)}^{(m)}(t)$. Учитывая, что $K_{(l)}^{(m)}(t)$ не зависит в действительности от m, соотношение (3.25) в условиях сильного сужения можно привести к виду

$$(1/T_1)_{\text{rot}} = (3\gamma^4\hbar^2/4b^6)\,J_{(2)}^{(m)}(0). \tag{3.26}$$

Расчеты, основанные на предположении, что броуновское вращение молекулы имеет характер простой диффузии, для $J_{(2)}^{(m)}$ дают

$$J_{(2)}^{(m)}(0) = \xi/3kT, \tag{3.27}$$

где ξ — коэффициент трения, вычисленный гидродинамическим методом ($\xi = 8\pi\eta a^3$).

Мониц, Стил и Диксон [52] отметили, что вычисленные по формулам (3.21), (3.24) и (3.26) времена ядерной магнитной релаксации T_1 оказываются для большинства неполярных жидкостей намного короче наблюдаемых. Это говорит о том, что предполагаемый механизм релаксации «слишком эффективен». Источник ошибки в теоретических оценках можно указать на основании следующих факторов. Вычисленные по формуле

(3.24) значения $T_{1\mathrm{trans}}$ в редких случаях меньше наблюдаемых значений T_1. С другой стороны, вычисленное по формуле (3.26) $T_{1\mathrm{rot}}$ почти всегда намного (в 10 или более раз) короче измеренных T_1. Отсюда следует, что расхождение между теоретическими и экспериментальными значениями T_1 обусловлено неправильной оценкой $T_{1\mathrm{rot}}$. Интуитивно понятно, что теоретическое $T_{1\mathrm{rot}}$ должно увеличиться (и, таким образом, приблизиться к экспериментальному), если учесть инерционные эффекты в броуновском вращении. Действительно, в предельном случае свободного вращения с некоторой фиксированной угловой скоростью время релаксации будет бесконечным. Поэтому можно ожидать, что учет инерционных эффектов во вращательном броуновском движении вообще приведет к увеличению $T_{1\mathrm{rot}}$. Обратимся к количественным соотношениям.

Фурье-преобразование четной корреляционной функции $K_{(l)}^{(m)}(t)$ имеет вид

$$J_{(l)}^{(m)}(\omega_n) = 2\int_0^\infty \cos(\omega_n t)\, K_{(l)}^{(m)}(t)\, dt. \tag{3.28}$$

Для расчета $(1/T_1)_{\mathrm{rot}}$ необходимы, как мы видели, $J_{(l)}^{(m)}(\omega_n)$ с $l = 2$ и $m = 1, 2$. В условиях быстрого движения, когда ω_n^{-1} намного больше характерного времени спада $K_{(2)}^{(m)}(t)$, $J_{(2)}^{(m)}$ представляет просто удвоенную «площадь» под кривой $K_{(2)}^{(m)}(t)$, соответствующую изменению t от 0 до ∞: $J_{(2)}^{(m)}(0) = 2S$, где

$$S = \int_0^\infty K_{(2)}^{(m)}(t)\, dt. \tag{3.29}$$

Вид зависимости $K_{(2)}^{(m)}$ от t определяется, как было установлено в п. а), характером броуновского вращения. В свою очередь характер вращения молекулы сильно зависит от коэффициента трения ξ (напомним, что речь идет о молекулах типа сферического волчка со скалярным коэффициентом трения). Таким образом, S, а значит, и $(1/T_1)_{\mathrm{rot}}$ являются функциями ξ. Как показывают расчеты, $S(\xi)$ достигает минимума, когда ξ находится в области, определяемой неравенством $1/4 < \xi/(IkT)^{1/2} < 2$, причем значение S в минимуме совпадает со значением S, вычисленным в гауссовом приближении (3.18). Время $T_{1\mathrm{rot}}$, соответствующее гауссовому приближению, будет наибольшим:

$$(1/T_1)_{\mathrm{rot}}^{\mathrm{гаусс}} = (3\gamma^4\hbar^2/4b^6)(\pi I/3kT)^{1/2}. \tag{3.30}$$

Формулу (3.30) можно применять и к молекулам типа асимметричного волчка, если под I понимать средний момент инерции I, определяемый как

$$\bar{I}^{-1} = (I_x^{-1} + I_y^{-1} + I_z^{-1})/3, \tag{3.31}$$

где I_x, I_y, I_z — главные моменты инерции.

Для ряда неполярных жидкостей Мониц, Стил и Диксон экспериментально и теоретически изучили зависимости T_1 от температуры. Вклад в T_1 от поступательного броуновского движения вычислялся по (3.24). Согласие между измеренными значениями T_1 как функциями температуры и вычисленными значениями оказывается очень хорошим, если вращательный вклад в T_1 вычисляется с учетом инерционных эффектов по (3.30), и плохим, если для оценки $T_{1\mathrm{rot}}$ используется формула Бломбергена, Перселла и Паунда (3.27). На рис. 1 приведены, для примера,

экспериментальная (кружки) и теоретические зависимости времен спин-решеточной релаксации для *цис*-декалина от температуры.

Перейдем к обсуждению роли инерционных эффектов в диэлектрической релаксации. В первой теории диэлектрической релаксации [3, 31], данной Дебаем на основе вращательной диффузии, имеют место две существенные трудности. Во-первых, Дебай предполагает, что поляризация дипольной жидкости в постоянном поле устанавливается по экспоненциальному закону. Это предположение эквивалентно фактически требованию, чтобы угловые скорости молекул при резком изменении поля мгновенно изменялись. Конечные массы молекул делают такое требование нереалистическим. Во-вторых, формулы Дебая предсказывают постоянное, отличное от нуля поглощение на высоких частотах. Однако известно, что релаксационное диэлектрическое поглощение, наблюдаемое в радиодиапазоне, отсутствует для видимого света. Теории диэлектрической релаксации [54–59], учитывающие влияние инерционных эффектов, свободны от указанных недостатков, хотя в количественном отношении и они приводят к значительным расхождениям с экспериментом. В данном обзоре мы обсудим инерционные эффекты в диэлектрической релаксации, следуя в основном работе Бирнбаума и Коэна [60]. Согласно [60], мнимая часть комплексной диэлектрической постоянной $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ имеет вид

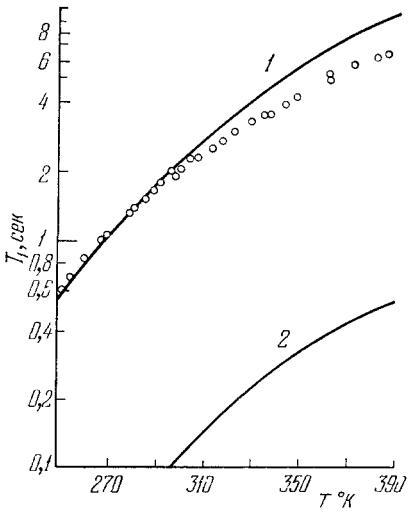

Рис. 1. Зависимость времени спин-решеточной релаксации *цис*-декалина от температуры.

Кривые — теоретически найденные зависимости с учетом (*1*) и без учета (*2*) инерционных эффектов.

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{8\pi n}{3\hbar^2} \langle \boldsymbol{\mu}(0)\, \boldsymbol{\mu}(0) \rangle \operatorname{th}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \int_0^\infty \varphi(t) \cos \omega t\, dt, \tag{3.32}$$

где n — показатель преломления, а φ — квантовомеханическая корреляционная функция дипольного момента, определяемая как

$$\varphi(t) = (1/2) \langle \boldsymbol{\mu}(0)\, \boldsymbol{\mu}(t) + \boldsymbol{\mu}(t)\, \boldsymbol{\mu}(0) \rangle / \langle \boldsymbol{\mu}(0)\, \boldsymbol{\mu}(0) \rangle. \tag{3.33}$$

Через $\boldsymbol{\mu}$ в (3.32) и (3.33) обозначен оператор дипольного момента. Действительная часть комплексной диэлектрической постоянной может быть найдена из соотношения Крамерса — Кронига

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \pi^{-1} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon''(\omega)\, d\omega}{\omega' - \omega}. \tag{3.34}$$

В классическом приближении, обычно применяемом для полярных жидкостей, φ имеет вид

$$\varphi(t) = \langle \boldsymbol{\mu}(0)\, \boldsymbol{\mu}(t) \rangle / \langle \boldsymbol{\mu}(0)\, \boldsymbol{\mu}(0) \rangle; \tag{3.35}$$

здесь $\mu(t)$ — классический дипольный момент. Таким образом, в классическом приближении $\varepsilon^*(\omega)$ удовлетворяет соотношению

$$[\varepsilon^*(\omega)-\varepsilon_\infty]/(\varepsilon_0-\varepsilon_\infty)=L(-\dot{\varphi})\equiv 1-i\omega\int_0^\infty \varphi(t)\,e^{-i\omega t}\,dt. \qquad (3.36)$$

В (3.34), (3.36) ε_∞ и ε_0 — диэлектрические постоянные, соответствующие предельно большим и малым частотам.

Отметим, что в (3.32) и (3.36) не учитывалось реактивное поле. С учетом последнего (3.36) принимает вид

$$(\varepsilon^*-\varepsilon_\infty)/(\varepsilon_0-\varepsilon_\infty)=(2\varepsilon_0+\varepsilon_\infty)\{\varepsilon_0-\varepsilon_\infty+[3\varepsilon_0/L(-\dot{\varphi})]\}^{-1}. \qquad (3.37)$$

В нашем случае $\hbar\omega \ll 2kT$, так что для $\varepsilon_0-\varepsilon_\infty$ справедливо приближение

$$\varepsilon_0-\varepsilon_\infty=4\pi\mu^2/3kT. \qquad (3.38)$$

Обратимся теперь, следуя [60], к нахождению $\varphi(t)$ для молекул типа сферического волчка со скалярным коэффициентом трения ξ. Заметим прежде всего, что для достаточно больших временны́х интервалов t инерционные эффекты не играют роли и $\varphi(t)$, в соответствии с общей теорией (см. п. а)), должна экспоненциально убывать со временем:

$$\varphi=\exp(-t/\tau_1), \qquad (3.39)$$

где $\tau_1=\xi/2kT$. Вид $\varphi(t)$ для малых t можно установить, разлагая $\varphi(t)$ в ряд Тейлора:

$$\varphi(t)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{t^n}{n!}\varphi^{(n)}(0), \qquad (3.40)$$

где

$$\varphi^{(n)}(0)=\frac{d^n\varphi(0)}{dt^n}=\frac{\langle\boldsymbol{\mu}(0)\,\boldsymbol{\mu}^{(n)}(0)\rangle}{\langle\boldsymbol{\mu}(0)\,\boldsymbol{\mu}(0)\rangle}. \qquad (3.41)$$

Для системы в термодинамическом равновесии $\langle A(t)\,B(t)\rangle$ не зависит от t и, следовательно, $\langle A\dot{B}\rangle=-\langle\dot{A}B\rangle$. Применяя это равенство к (3.41), получаем

$$\varphi^{(2n-1)}(0)=0, \qquad (3.42$$

$$\varphi^{(2n)}(0)=i^{2n}\langle|\mu^{(n)}(0)|^2\rangle/\langle|\mu(0)|^2\rangle.$$

Опуская в (3.40) члены выше второго порядка по t, для $\varphi(t)$ с помощью (3.41) и (3.42) найдем

$$\varphi(t)=1+(1/2)\,t^2\varphi^{(2)}(0)+\ldots=$$
$$=1-(1/2)\,t^2\,[\langle|\mu^{(1)}(0)|^2\rangle/\langle|\mu(0)|^2\rangle]+\ldots \qquad (3.43)$$

Согласно Бирнбауму и Коэну, корреляционная функция $\varphi(t)$ при произвольных t аппроксимируется функцией

$$\varphi(t)=\exp\{\delta-[\delta^2+(t/\tau_1)^2]\}^{1/2}, \qquad (3.44)$$

где δ — параметр, подбираемый таким образом, чтобы при малых t (3.44) переходило в (3.43), т. е.

$$(\tau_1^2\delta)^{-1}=\langle|\mu^{(1)}(0)|^2\rangle/\langle|\mu(0)|^2\rangle. \qquad (3.45)$$

Очевидно, что при больших t (3.44) совпадает с формулой (3.39). Выясним физический смысл параметра δ, для чего сравним $\varphi(t)$ при малых временах с корреляционной функцией, полученной Стилом. Из (3.41) при $l = 1$ для $\varphi(t)$ имеем

$$\varphi(t) = 1 - (1/2)\, t^2\, (2kT/I) + \ldots \tag{3.46}$$

С другой стороны, из (3.44) находим

$$\varphi(t) = 1 - (1/2)\, t^2\, (1/\tau_1^2\delta) + \ldots \tag{3.47}$$

Из (3.46) и (3.47) следует

$$\delta = 2IkT/\xi^2.$$

Параметр δ можно записать также в виде

$$\delta = \tau_J/\tau_1, \tag{3.48}$$

где τ_J — время корреляции угловой скорости (или момента импульса, так как $J = I\omega$). Действительно, из (1.35) при $\xi_i = \xi$ для τ_J имеем

$$\tau_J = I/\xi.$$

Вспоминая, что $\tau_1 = \xi/2kT$, убеждаемся в эквивалентности (3.47) и (3.48). Заметим еще для дальнейшего, что τ_1 и τ_J связаны соотношением

$$\tau_1\tau_J = I/2kT.$$

Этот результат был впервые получен Хаббардом [61]. Итак, вид корреляционной функции $\varphi(t)$ определяется временем корреляции момента импульса движения τ_J и временем корреляции ориентаций τ_1. При любом конечном τ_J $\varphi(t)$ *является аналитической функцией при* $t = 0$.

Функция $L(-\dot{\varphi})$, вычисленная с помощью (3.37), имеет вид

$$L(-\dot{\varphi}) = (1 + x^2)^{-1}\, [1 - x^2\delta\psi(x, \delta) - ixe^{\delta}zK_1(z)],$$

где $K_1(z)$ — модифицированная функция Бесселя второго рода, или функция Макдональда, и

$$x = \omega\tau, \quad z = \delta\,(1 + x^2)^{1/2}.$$

Функция $\Psi(x, \delta)$ определяется как

$$\Psi(x, \delta) = \exp\delta \cdot \int_0^1 \exp\{-\delta\,[1 + x^2(1 - \eta^2)]^{1/2}\}\, d\eta.$$

Отсюда получается выражение для мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\, [\omega\tau_1/(1 + \omega^2\tau_1^2)]\, e^{\delta}\delta\,(1 + \omega^2\tau_1^2)^{1/2}\, K_1\,[\delta\,(1 + \omega^2\tau_1^2)^{1/2}]. \tag{3.49}$$

Полученное выражение представляет собой дебаевскую функцию, умноженную на $\exp\delta \cdot zK_1(z)$. В том случае, когда $\delta \ll 1$, $\exp\delta \approx 1$. Асимптотический вид $K_1(z)$ при малых и больших z определяется соотношениями

$$zK_1(z) \approx 1, \quad z \ll 1,$$

$$zK_1(z) \approx (\pi z/2)^{1/2}\, e^{-z}, \quad z \gg 1.$$

Таким образом, для малых частот ($\omega\tau_1 \ll 1$) и $\delta \ll 1$ (т. е. когда $z \ll 1$) $\varepsilon''(\omega)$ совпадает с дебаевской функцией. Однако в высокочастотной области ($\omega\tau_1 \gg 1$) множитель $zK_1(z)$ (см. (3.49)), уменьшаясь с увеличением z

практически по экспоненте, играет определяющую роль. Последний факт приводит к тому, что коэффициент поглощения $\alpha = \omega\varepsilon''/cn$ при $\omega \to \infty$ стремится, в соответствии с экспериментом, к нулю.

Сравнение вычисленных и измеренных зависимостей $\alpha = \alpha(\omega)$ было произведено для метилхлороформа (рис. 2). При вычислении принималось $\varepsilon_0 = 7{,}11$, $\varepsilon_\infty = 2{,}06$ и $I = 345 \times 10^{-40}$ *г·см*^{2}. Время корреляции τ_1 определялось по спаду низкочастотного крыла зависимости $\alpha(\omega)$ и оказалось равным $5{,}8 \times 10^{-12}$ *сек*. В области до 80 *см*$^{-1}$ наблюдаемое поглощение превышает вычисленное. Однако в области за 80 *см*$^{-1}$ вычисленное поглощение больше измеренного. Причина численного несоответствия лежит, возможно, в том, что при расчетах $\varepsilon''(\omega)$ не учитывались кооперативные явления в броуновском вращении диполей.

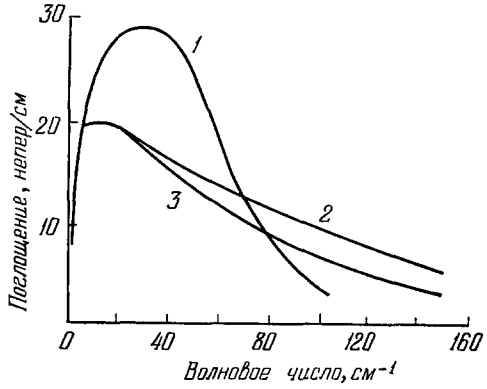

Рис. 2. Коэффициент поглощения жидкого метилхлороформа при 20 °С.

1 — эксперимент; 2, 3 — теория без учета (2) и с учетом (3) внутреннего поля.

Коротко остановимся, наконец, на роли инерционных эффектов в молекулярном рассеянии света. Более подробное обсуждение этого вопроса — в монографии [18].

Как показывают экспериментальные и теоретические исследования [18], наиболее строгий расчет спектрального состава деполяризованного рассеяния света (т. е. крыла линии Рэлея) в жидкостях должен учитывать влияние инерционных эффектов в броуновском вращении. Такой расчет был предпринят в работах Старунова [62, 63]. Согласно им, участок крыла, прилегающий к несмещенной линии и простирающийся от нее на 15—20 *см*$^{-1}$, обусловлен броуновским вращением типа вращательной диффузии. Остальная часть крыла объясняется вращательными качаниями молекул. Спектральная плотность найдена в работах [62, 63] для этой и другой части.

в) Релаксация момента импульса. Эффекты свободной прецессии. В некоторых случаях, как, например, при расчетах ширины линии ЭПР, обусловленной спин-вращательным взаимодействием, особый интерес представляет время корреляции момента импульса молекулы τ_J. Для молекул типа сферического волчка со скалярным коэффициентом трения τ_J совпадает с временем корреляции угловой скорости (см. (1.35)) и имеет в гидродинамическом приближении вид

$$\tau_J = I/\pi\eta d^3, \tag{3.50}$$

где d — гидродинамический «вращательный диаметр» молекулы. Применяя приближение Стокса — Эйнштейна к поступательному движению, аналогичным образом находим время корреляции импульса молекулы:

$$\tau_p = m/6\pi r_a\eta, \tag{3.51}$$

где r_a — гидродинамический (без слова «поступательный») радиус молекулы. Как уже указывалось в п. г) гл. 1, «вращательный» радиус $d/2$ меньше истинного. С другой стороны, гидродинамический радиус из (3.51), вычисленный по известным из эксперимента τ_p и η, весьма близок

к действительному радиусу. Записав $d/2$ как $\varkappa r_a$ $(0 < \varkappa < 1)$, для τ_J из (3.50) получаем

$$\tau_J = I/8\pi\eta r_a^3\varkappa. \tag{3.52}$$

Найденное выражение для τ_J успешно применялось в ряде работ [64, 65] при интерпретации спин-вращательного уширения линий ЭПР, при этом коэффициент $\varkappa$ подбирался для каждой жидкости из условия наилучшего соответствия теории и эксперимента. Очевидны в то же время недостатки (3.52). Во-первых, остается невыясненной природа формально введенного коэффициента $\varkappa$. Во-вторых, (3.52) справедливо лишь для молекул типа сферического волчка.

Мак-Кланг и Д. Кивелсон [15] и Д. Кивелсон, М. Кивелсон и Оппенгейм [16] развили более общую теорию для вычисления времен корреляций τ_α компонент вектора момента импульса M_α. Согласно их результатам,

$$\tau_\alpha^{-1} = (8\pi\eta r_a^3\varkappa_\alpha/I_\alpha) + 4\Delta_\alpha^2(\tau_\beta^{-1} + \tau_\gamma^{-1})^{-1}; \tag{3.53}$$

здесь τ_α — время корреляции для проекции момента импульса M_α $(\alpha = x, y, z)$, I_α — главные значения тензора инерции, Δ_α — частота прецессии свободного вращения молекулы:

$$\Delta_\alpha = (I_\beta - I_\gamma)^{1/2}(kT)^{1/2}/(I_\alpha I_\beta I_\gamma)^{1/2}. \tag{3.54}$$

Для молекул типа сферического волчка Δ_α, очевидно, равны нулю (в (3.53) и (3.54) набор индексов α, β, γ соответствует набору x, y, z). Величина $\varkappa_\alpha$ в (3.53) слабо зависит от температуры и давления и удовлетворяет приближенному равенству

$$4\varkappa_\alpha r_a^2/3 \approx \langle N_\alpha^2\rangle/\langle \dot{p}_x^2\rangle,$$

причем $0 \leqslant \varkappa \leqslant 1$. Здесь, как и в п. г) гл. 1, через N_α обозначена проекция момента силы. Таким образом, величина $\varkappa_\alpha$ пропорциональна отношению среднего квадрата соответствующей проекции момента силы к среднему квадрату проекции силы ($\langle \dot{p}_x^2\rangle = \langle \dot{p}_y^2\rangle = \langle \dot{p}_z^2\rangle$ вследствие предполагаемой изотропности жидкости), т. е. $\varkappa_\alpha$ определяет вес анизотропной части потенциальной энергии молекулы. Вывод соотношений (3.53) для τ_α $(\alpha = x, y, z)$ довольно сложен, и мы из-за недостатка места не воспроизводим его. Отметим лишь предположения, лежащие в основе этой теории. Допускается, что время корреляции силы, действующей на молекулы со стороны соседних молекул, совпадает с временем корреляции момента этой силы. Далее, частоты прецессии Δ_α считаются малыми $(\Delta_\alpha\tau_\alpha \ll 1)$. Наиболее существенно первое предположение, поскольку из него следует ожидаемая связь между характеристиками вращательного движения (τ_J, τ_1, τ_2 и т. д.) и вязкостью жидкости η.

Время корреляции τ_α проекции момента импульса M_α в (3.53) состоит из двух слагаемых. Первое (преобладающее) слагаемое обусловлено действием моментов сил на рассматриваемую молекулу, второе — наличием эффектов прецессии $(\Delta_\alpha \neq 0)$. Относительный вклад каждого из слагаемых в τ_α^{-1} регулируется коэффициентом $\varkappa_\alpha$. В случае сильной анизотропии потенциальной энергии молекулы $\varkappa_\alpha$ близок к единице и членом с Δ_α^2 в (3.53) можно пренебречь, в силу чего для τ_α будет справедливо соотношение (3.52). При $\varkappa_\alpha = 1$ τ_α определяется приближением Стокса — Эйнштейна (3.50). С уменьшением анизотропии потенциальной энергии $\varkappa_\alpha$ уменьшается и вклад эффектов свободной прецессии в τ_α^{-1} увеличивается.

В работе Мак-Кланга и Д. Кивелсона [15] изучался ЭПР свободных радикалов ClO_2. Ширина линии ЭПР ClO_2 обусловлена спин-вращательным взаимодействием, а следовательно, определяется временем корреляции τ_α. Сравнивая вычисленные времена спин-решеточной релаксации T_1 с измеренными, авторы [15] получили коэффициенты $\varkappa$ (предполагая, что $\varkappa_\alpha \equiv \varkappa$ при всех α) для молекул ClO_2 в различных растворителях. В четыреххлористом углероде и n-пентане $\varkappa$ малы: 0,0178 и 0.0237 соответственно. В ацетоне, с другой стороны, $\varkappa$ довольно велико: 0,372. В ряде других растворителей $\varkappa$ имеет промежуточное значение; так, в дихлорметане $\varkappa = 0{,}178$. Ацетилацетонатные комплексы в любых растворителях имеют большие $\varkappa$: например, в случае хлороформа $\varkappa = 0{,}818$.

Экспериментально наблюдаемая зависимость ширин линий ЭПР от T/η для радикалов ClO_2 в различных растворителях имеет, вообще говоря, нелинейный характер. Отклонения от линейности тем больше, чем меньше $\varkappa$. В случае ацетилацетонатных комплексов меди и ванадила, характеризующихся большими $\varkappa$, ширина линии пропорциональна T/η [63, 64]. Эти факты находят объяснение в развитой теории. Приближение (3.52) для τ_J, справедливое при больших $\varkappa$, приводит к линейной зависимости ширины от T/η. При малых $\varkappa$, когда эффекты прецессии существенны, τ_α в форме (3.53) предсказывает отклонения от линейности. Путем подбора $\varkappa$ $(0 \leqslant \varkappa \leqslant 1)$ удается достичь хорошего соответствия теоретических и экспериментальных зависимостей T_1^{-1} (и, следовательно, ширины) от T/η [15].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Можно утверждать, что наиболее изученными сторонами вращательного броуновского движения в жидкостях являются в настоящее время вращательная диффузия, проблема случайных вращательных блужданий и обобщенная диффузия, учитывающая инерционные эффекты.

Связанные с броуновским вращением физические явления, которые рассмотрены здесь, не исчерпывают, конечно, всего многообразия таких явлений. Цель, поставленная в обзоре, не позволила, в частности, рассмотреть ядерную квадрупольную релаксацию и эффекты Максвелла и Керра, важность которых при изучении молекулярного движения в конденсированных средах хорошо известна [18].

В будущих исследованиях вращательная диффузия (с учетом инерционных эффектов) и проблема случайных вращательных блужданий получат, несомненно, дальнейшее развитие. Кроме того, значительное внимание будет, вероятно, уделено изучению кооперативных эффектов *).

ПРИЛОЖЕНИЕ

ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ГРУППЫ ВРАЩЕНИЙ

Трехмерная группа вращений состоит из всевозможных поворотов пространства вокруг фиксированной точки (начала координат). Как уже подчеркивалось в основном тексте, поворот пространства задается тремя параметрами. В качестве последних можно использовать проекции вектора вращения ε или углы Эйлера φ, θ, ψ. Чаще, однако, повороты пространства задаются матрицей вращения g, преобразующей «новые»

*) В период подготовки данного обзора к печати были опубликованы новые работы по вращательному броуновскому движению в кристаллах [66, 67]. Результаты этих работ являются, к сожалению, ошибочными.

координаты некоторого вектора в «старые». В терминах эйлеровых углов g имеет вид

$$g=\begin{pmatrix}\cos\varphi\cos\psi-\cos\theta\sin\varphi\sin\psi & -\sin\varphi\cos\psi-\cos\theta\cos\varphi\sin\psi & \sin\psi\sin\theta\\ \sin\psi\cos\varphi+\cos\theta\cos\psi\sin\varphi & -\sin\varphi\sin\psi+\cos\theta\cos\varphi\cos\psi & -\cos\psi\sin\theta\\ \sin\varphi\sin\theta & \cos\varphi\sin\theta & \cos\theta\end{pmatrix}.$$

Операторы представлений группы вращений $T(g)$, образующие матричную группу, гомоморфную группе вращений, полностью определяются инфинитезимальными операторами M_i $(i = x, y, z)$:

$$T(g) = \exp(i\varepsilon\mathbf{M}).$$

Операторы M_i соответствуют бесконечно малым поворотам вокруг координатных осей и совпадают, таким образом, с квантовомеханическими операторами момента импульса.

Неприводимые представления группы вращений веса l реализуются в пространствах, базисными векторами которых служат сферические функции Y_l^m. Явные выражения для матричных элементов данных неприводимых представлений имеют вид

$$T_m^l(\varphi, \theta, \psi) = e^{-im\varphi}P_{mn}^{(l)}(\cos\theta)\,e^{-in\psi}:$$

здесь $P_{mn}^{(l)}(\cos\theta)$ — функции, определяемые соотношением

$$P_{mn}^{(l)}(\mu) = A(1-\mu)^{-\frac{n-m}{2}}(1+\mu)^{-\frac{n+m}{2}}\frac{d^{l-n}}{d\mu^{l-n}}[(1-\mu)^{l-m}(1+\mu)^{l+m}],$$

$$A \equiv \frac{(-1)^{l-m}i^{n-m}}{2^l(l-m)!}\left[\frac{(l-m)!\,(l+n)!}{(l+m)!\,(l-n)!}\right]^{1/2}.$$

Вследствие унитарности неприводимых представлений имеет место равенство

$$T_{mn}^l(g^{-1}) = \overline{T_{nm}^l}(g).$$

Матричные элементы $T_{mn}^l(g)$ обладают свойством ортогональности на группе вращений:

$$\int T_{mn}^l(g)\,T_{rq}^p(g)\,dg = [8\pi^2/(2l+1)]\,\delta_{lp}\delta_{mr}\delta_{nq}, \tag{1}$$

где dg — элемент объема группы вращений. При задании вращений углами Эйлера dg имеет форму

$$dg = \sin\theta\,d\varphi\,d\theta\,d\psi.$$

Важное значение свойства (1) состоит в том, что оно позволяет любую однозначную функцию на группе вращений с интегрируемым квадратом модуля $f(g)$ разложить в ряд по обобщенным сферическим функциям $T_{mn}^l(\varphi, \theta, \psi)$:

$$f(g) = \sum C_{mn}^{(l)}T_{mn}^l(\varphi, \theta, \psi),$$

$$C_{mn}^{(l)} = \int \overline{T_{mn}^l}(g)\,f(g)\,dg.$$

Московский институт электронной техники

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Эйнштейн, М. Смолуховский, Броуновское движение. Сборник статей, Л., ОНТИ, 1936.
2. Я. И. Френкель, Собр. избранных трудов, т. 3, М.— Л., Изд-во АН СССР, 1959, гл. V.
3. П. Дебай, Полярные молекулы, М.— Л., ГТТИ, 1934.
4. F. Perrin, J. de Phys. Radium 5, 497 (1934).
5. L. D. Favro, Phys. Rev. 119, 53 (1960).
6. К. А. Валиев, Л. Д. Эскин, Опт. и спектр. 12, 758 (1962).

7. К. А. Валиев, ibid. **13**, 505 (1962).
8. К. А. Валиев, М. М. Зарипов, ЖЭТФ **42**, 503 (1962).
9. Е. Н. Иванов, ЖЭТФ **45**, 1509 (1963).
10. Е. Н. Иванов, К. А. Валиев, Опт. и спектр. **19**, 897 (1965).
11. К. А. Валиев, сборник «Оптика и спектроскопия», т. 2. Молекулярная спектроскопия, Л., Изд-во АН СССР, 1963.
12. К. А. Валиев, А. Ш. Агишев, Опт. и спектр. **16**, 881 (1964).
13. D. A. Pinnow, S. J. Candau, T. A. Litovitz J. Chem. Phys. **49**, 347 (1968).
14. W. A. Steele, ibid. **38**, 2404 (1963).
15. R. E. D. McClung, D. Kivelson, J. Chem. Phys. **49**, 3380 (1968).
16. D. Kivelson, M. G. Kivelson, I. Oppenheim, ibid. **52**, 1810 (1969).
17. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, М., ИЛ, 1963, гл. VIII.
18. И. Л. Фабелинский, Молекулярное рассеяние света, М., «Наука», 1965.
19. М. И. Шахпаронов, Метод исследования теплового движения молекул и строения жидкостей, М., Изд-во МГУ, 1963.
20. Сборники «Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии», Киев, Изд-во КГУ, 1954, 1962.
21. Труды совещания по физике жидкостей, Киев, Изд-во КГУ, 1961.
22. Современные проблемы физической химии, М., Изд-во МГУ, 1970.
23. W. H. Furry, Phys. Rev. **107**, 7 (1957).
24. М. Хамермеш, Теория групп и ее применение к физическим проблемам, М., «Мир», 1965, гл. 9, § 2.
25. И. М. Гельфанд, Р. А. Минлос, З. Я. Шапиро, Представления группы вращений и группы Лоренца, М., Физматгиз, 1958.
26. М. А. Леонтович, Статистическая физика, М., Гостехиздат, 1944.
27. Н. С. Кошляков, Э. Б. Глинер, М. М. Смирнов, Основные дифференциальные уравнения математической физики, М., Физматгиз, 1962, гл. XVIII.
28. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, М., Физматгиз, 1963, § 103.
29. А. Эдмондс, сборник «Деформация атомных ядер», М., ИЛ, 1958.
30. С. де Гроот, П. Мазур, Неравновесная термодинамика, М., «Мир», 1964, стр. 414.
31. М. Борн, Оптика, Х.— К., ГНТИУ, 1937, § 101.
32. Г. Фрелих, Теория диэлектриков, М., ИЛ, 1960, гл. 3.
33. H. Shimizu, J. Chem. Phys. **37**, 765 (1962).
34. D. E. Woessner, ibid., p. 647.
35. J. H. Freed, J. Chem. Phys. **41**, 2077 (1964).
36. D. Edwards, Quart. J. Math. **26**, 70 (1892).
37. А. А. Марков, Исчисление вероятностей, М.— Л., ГИЗ, 1924.
38. P. A. Egelstaff, J. Chem. Phys. **53**, 2590 (1970).
39. Е. Н. Иванов, К. А. Валиев, Опт. и спектр. **35** (1973).
40. К. А. Валиев, Р. Х. Тимеров, Р. М. Юльметьев, ЖЭТФ **44**, 523 (1963).
41. A. Spernol, K. Wirtz, Zs. Naturforsch. **8a**, 522 (1953).
42. H. Z. Cummins, R. W. Cammon, J. Chem. Phys. **44**, 2785 (1966).
43. С. М. Рытов, ЖЭТФ **33**, 514, 669 (1957).
44. R. D. Mountein, Rev. Mod. Phys. **38**, 205 (1966).
45. E. J. Hannally, W. M. Heston, Jr., P. C. Smyth, J. Am. Chem. Soc. **70**, 4102 (1948).
46. T. A. Litovitz, G. McDuffie, J. Chem. Phys. **39**, 729 (1963).
47. V. F. Sears, Canad. J. Phys. **44**, 1279, 1299 (1966).
48. Р. Кубо, сборник «Термодинамика необратимых процессов», М., ИЛ, 1962.
49. H. Mori, I. Oppenheim, J. Ross, сборник Studies in Statistical Mechanics, ed. by J. de Boer and G. E. Uhlenbeck, Amsterdam, North-Holland, 1962.
50. W. A. Steele, J. Chem. Phys. **38**, 2411 (1963).
51. N. Bloembergen, E. M. Purcell, P. V. Pound, Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
52. W. B. Moniz, W. A. Steele, J. A. Dixon, J. Chem. Phys. **38**, 2418 (1963).
53. R. Kubo, K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan **9**, 888 (1954).

54. T. Rocard, J. de Phys. Radium **4**, 247 (1933).
55. В. А. Дмитриев, С. Б. Гуревич, ЖЭТФ **16**, 937 (1946).
56. J. G. Powles, Trans. Farad. Soc. **44**, 802 (1948).
57. E. P. Gross, J. Chem. Phys. **23**, 1415 (1955).
58. N. Saito, T. Kato, Busseiron Kenkyu **92**, 103 (1956).
59. R. A. Sack, Proc. Phys. Soc. (L.) **B70**, 402, 414 (1957).
60. G. Birnbaum, E. R. Cohen, J. Chem. Phys. **53**, 2885 (1970).
61. P. S. Hubburd, Phys. Rev. **131**, 1155 (1963).
62. В. С. Старунов, ДАН СССР **153**, 1055 (1963).
63. В. С. Старунов, Опт. и спектр. **18**, 300 (1965).
64. R. Wilson, D. Kivelson, J. Chem. Phys. **44**, 154, 4440, 4445 (1966).
65. P. W. Atkins, D. Kivelson, ibid., p. 169.
66. Ф. И. Баширов, Ю. Л. Попов, К. С. Сайкин, Р. А. Даутов, ЖЭТФ **62**, 1803 (1972).
67. М. М. Бильданов, Ф. И. Баширов, Р. А. Даутов, ФТТ **14**, 621 (1972).